This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

3 3433 06907017 9

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

JAHRGANG 1851.

DRITTER BAND.

LEIPZIG 1851.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

VIER UND FUNFZIGSTER BAND.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

BONET Y BONFILL, FRESENIUS, HERMANN, LINDENLAUB, FÜRST ZU SALM-HORSTMAR, SCHÄFFER, SCHÖNBEIN, WILDENSTEIN.

LEIPZIG 1851.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS

Inhalt

des vier und funfzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

		Seite
I.	Ueber künstliche Bildung des Dolomits unter dem Einflusse von Magnesiadämpfen. Von J. Durocher	1
II.	Ueber den Kalk und zwei neue Verbindungen desselben mit den Sesquioxyden des Eisens und des Chroms. Von J. Pelouze	3
III.	Darstellung von reinem Barythydrat aus kohlensaurem Baryt unter dem Einflusse überhitzten Wasserdampfes. Von V. A. Jacquelain	11
IV.	Ergebnisse chemischer Untersuchungen einiger Bimssteine. Von Dr. F. R. Schäffer	16
V.	Ueber den Einfluss des Wassers bei chemischen Zersetzungen und namentlich über das Verhalten desselben gegen Säuren. Von H. Rose	23
VI.	Ueber die von dem Civil-Ingenieur Hrn. Kohn angestellten Versuche, um den Einfluss oft wiederholter Torsionen auf den Molekularzustand des Schmiedeeisens auszumitteln	25
VII.	Ueber die chemische Einwirkung der Kohlensäure auf Eisen bei Gegenwart von Wasser. Von Golfier-Besseyre	28
VIII.	Ueber die Uroxansäure, ein Zersetzungsproduct der Harnsäure. Vom Professor Dr. Städeler	32
IX.	Ueber die Producte der trocknen Destillation thierischer Substanzen. Von Dr. Thomas Anderson	36
X.	Ueber die Zusammensetzung des Ricinolamids und über die Bildung des Caprylalkohols. Von J. Bouis	46
XI.	Ueber die Asparaginsäure und Aepfelsäure. Von L. Pasteur	50
XII.	Ueber die Aetherarten und die Amide der nichtflüchtigen organischen Säuren. Von P. Demondesir	56
XIII.	Ueber eine neue aus der Baldriansäure entstehende Säure. Von V. Dessaignes	60
XIV.	Ueber die Veränderungen, welche das Albumin durch die Gegenwart neutraler Salze und durch rein mechanische Einwirkungen erleidet. Von Melsens	62
	Literatur	64

Zweites Heft.

		Seite
XV.	Ueber den Einfluss der edlen Metalle auf die chemische Thätigkeit des Sauerstoffes. Von C. F. Schönbein .	65
XVI.	Kleinere Mittheilungen. Von C. F. Schönbein . . .	73
XVII.	Bericht über die in den Jahren 1849—51 auf dem Nickelwerke Klefva in Schweden angestellten Versuche, um die daselbst vorkommenden nickelhaltigen Magnetkiese auf Nickel zu bearbeiten. Von B. G. Bredberg	79
XVIII.	Ueber die Einwirkung des salpetrigsauren Kalis auf das salpetersaure Kobalt. Von E. Saint-Èvre	84
XIX.	Chemische Untersuchung der wichtigsten Kalksteine des Herzogthums Nassau. Von Prof. Dr. R. Fresenius . .	85
XX.	Neue Bereitungsweise von Stickstoff und Chlor	99
XXI.	Analyse der Asche der Samen und des Krautes des schwarzen Mohns (Papaver somnifer. Gm.). Von Robert Wildenstein	100
XXII.	Ueber die Bereitung des Phosphors. Von Donovan. .	103
XXIII.	Neues Verfahren zur Prüfung des Indigos. Von Robert Lindenlaub	113
XXIV.	Ueber den Isomorphismus und das Atomvolum einiger Mineralien. Von J. D. Dana	115
XXV.	Ueber den Matlockit, ein neues Oxychlorid des Bleis. Von R. P. Grez	124
XXVI.	Ueber Reactionen des Jod-, Brom- und Chlorkaliums bei Gegenwart gewisser Salze. Von Besnou, Apotheker zu Brest	125
XXVII.	Quantitative Bestimmung des Eisens	128

Drittes Heft.

XXVIII.	Versuche über die zur Ernährung der Haferpflanze nothwendigen anorganischen Stoffe. Vom Fürsten zu Salm-Horstmar	129
XXIX.	Ueber einige Untersuchungen, welche unter Leitung des Hofr. Wöhler in dem Göttinger Laboratorium ausgeführt worden sind	133
XXX.	Ueber die Natur und den Ursprung des sauren Princips des Magensaftes. Von N. Blondlot	139
XXXI.	Neues Verfahren krystallisirte Verbindungen auf trocknem Wege zu erzeugen. Von Ebelmen	143
XXXII.	Ueber Hippursäure und ihre Oxydationsproducte durch Bleisuperoxyd	179
XXXIII.	Ueber die im rohen Holzgeist enthaltenen Körper . . .	181
XXXIV.	Ueber die Säure der Runkelrüben	184
	Literatur	—

Viertes Heft.

		Seite
XXXV.	Ueber die Gleichheit der Form und der stöchiometrischen Constitution von Spodumen und Achmit. Von R. Hermann	185
XXXVI.	Chromoxyd und arseniksaures Kobaltoxydul, auf trocknem Wege krystallisirt. Von L. Svanberg	187
XXXVII.	Pajsbergit und Stratopeit, zwei neue schwedische Mineralien. Von Igelström	190
XXXVIII.	Gediegenes Eisen, in einem sogenannten versteinerten Baume gefunden. Von Bahr	194
XXXIX.	Ueber die Analyse der Legirungen von Kupfer und Zink. Von Rivot und Bouquet	203
XL.	Ueber eine neue Quelle für die Darstellung der Caprinsäure und einige Bemerkungen über einige ihrer Salze. Von Thomas Henry Rowney	211
XLI.	Ueber Capronsäure und Oenanthylsäure	214
XLII.	Ueber Styracin	217
XLIII.	Ueber die Verbindungen der kohlensauren Metalloxyde mit den kohlensauren Alkalien. Von H. Sainte-Claire Deville	219
XLIV.	Ueber die Entzündlichkeit des Phosphorwasserstoffes. Von Bonet y Bonfill	247
	Literatur	248

Fünftes Heft.

XLV.	Ueber die Zusammensetzung der Atmosphäre. Von B. Lewy	249
XLVI.	Ueber das Atomgewicht des Wolframs und dessen Haloidverbindungen. Von J. B. v. Borch	254
XLVII.	Ueber eine neue Trennungsweise der Phosphorsäure von den Metalloxyden. Von Alvaro Reynoso	261
XLVIII.	Analysen von vier und dreissig Sorten Varechsalzen. Von Golfier-Besseyre	263
XLIX.	Ueber eine Klasse ammoniakalischer Verbindungen des Kobalts. Von Fr. Claudet	270
L.	Ueber die Verbindungen der Kohlensäure und des Wassers mit dem Kupferoxyd. Von H. Rose	278
LI.	Ueber einige Verbindungen der Kohlensäure mit Kupferoxyd. Von H. Struve	280
LII.	Ueber die Benutzung des molybdänsauren Ammoniumoxyds als Reagens für Phosphorsäure. Von H. Struve . . .	288
LIII.	Ueber die Bestimmung des Broms. Von L. Figuier .	293
LIV.	Ueber die Zusammensetzung der Hydrate des Eisenoxyds und Beobachtungen über die Anwendung eines derselben als Gegenmittel bei Arsenikvergiftungen. Von J. Lefort	305
LV.	Ueber das Mangan. *Von J. Lefort*	307

Seite

LVI. Ueber die Einwirkung der Basen auf Salze, besonders auf die arsenigsauren Salze. Von Alvaro Reynoso . . 309
Literatur 312

Sechstes Heft.

LVII. Ueber die Holzkohlen. Von Violette 313
LVIII. Anwendung der Metallreduction auf nassem Wege zur qualitativen Analyse. Vom Prof. Dr. Fischer 347
LIX. Ueber das Vorkommen des Zuckers im thierischen Organismus. Von Dr. M. Baumert 357
LX. Chemische Untersuchungen der Knochen von *Zeuglodon makrospondylus*. Von Dr. M. Baumert 363
LXI. Ueber die unorganischen Bestandtheile der Ranken, Blätter, Trauben und Kerne des Weinstocks. Von P. Berthier 366
LXII. Chemische Untersuchung der wichtigsten Kalksteine des Herzogthums Nassau, sowie des Kalksteins von Bingen und des sogenannten Moselkalkes. Von Professor Dr. R. Fresenius 374
Literatur 376

Siebentes und achtes Heft.

LXIII. Chemische und physiologische Untersuchungen über die Seidenwürmer. Von Eug. Peligot 377
LXIV. Ueber die eiweissartigen Körper. Von L. Melsens . . 383
LXV. Ueber Paralbumin, einen neuen Eiweisskörper. Von J. Scheerer 402
LXVI. Einige Bemerkungen über den Inosit. Von J. Scheerer 405
LXVII. Ueber die Verbindung der arsenigen Säure mit Albumin. Von Thornt. J. Herapath 407
LXVIII. Untersuchungen über die Skapolithe. Von R. Hermann 410
LXIX. Krystallisation und Amorphie. Von Prof. Dr. M. L. Frankenheim 430
Register über die drei Bände des Jahrganges 1851 . . 477

I.

Ueber künstliche Bildung des Dolomits unter dem Einflusse von Magnesiadämpfen.

Von

J. Durocher.

(*Compt. rend. XXXIII*, 64.)

Bereits Haidinger, dann Marignac, haben den Dolomit auf nassem Wege erzeugt, und mehrere Geologen, welche sich auf diese Thatsache stützen, haben sich die Bildung der dolomitischen Gesteine so zu erklären gesucht, als wenn sie nothwendigerweise unter der Einwirkung von mehr oder minder mit Magnesia gesättigten Wässern entstanden sein müssten.

Nach den Ideen des berühmten Gelehrten jedoch, welcher zuerst die Dolomite der Alpen als metamorphischen Ursprungs betrachtete, und nach der Ansicht vieler andrer Gelehrten sind es Magnesia führende Dämpfe, welche die Umwandlung des Kalksteins in Dolomit bewirkt haben.

Der Erfolg, den ich in meinen frühern Versuchen über die künstliche Bildung der Mineralien durch Einwirkung von Dämpfen auf gasförmige und zuweilen auch feste und flüssige Körper erhalten habe, liess mich vermuthen, dass Magnesiadämpfe fähig sein müssten, auf den Kalkstein einzuwirken und seine theilweise Zersetzung zu veranlassen. Dieses bewährte sich auf folgende Weise. Ich erwählte das Chlormagnesium, da es eine beträchtliche Flüchtigkeit besitzt, welche auch noch durch einen Gasstrom vermehrt werden könnte; allein die Nothwendigkeit, in einem verschlossnen Apparate unter einem gewissen Drucke arbeiten zu müssen, erlaubte mir nicht Gas zu Hülfe zu nehmen, was übrigens nicht nöthig ist.

In das Innre eines Flintenlaufs brachte ich wasserfreies Chlormagnesium und Stücke von porösem Kalkstein, und zwar so, dass die letztern nur von den Dämpfen des Chlorürs erreicht werden *konnten*. Der Flintenlauf wurde alsdann ver-

schlossen und drei Stunden lang zum dunklem Rothglühen erhitzt. Nach der Operation wurden die Kalkstücke von einer geschmolzenen schlackenartigen Masse umhüllt gefunden, welche aus einem Gemenge von Chlormagnesium und Chlorcalcium mit einer kleinen Menge der Oxyde dieser Metalle und Eisenoxyd bestand. Die Masse wurde zu wiederholten Malen mit Wasser ausgewaschen, und die Chlorüre aufgelöst. Die Oxyde, welche durch die Zersetzung geringer Mengen der kohlensauren Salze entstanden waren, lösten sich ebenfalls und fielen in Gestalt eines Niederschlags theilweise zu Boden. Es blieben endlich Stücken zurück, welche in Dolomit umgewandelte Kalksteine waren, wie die chemische Analyse nachwies. Behandelt man diese Masse nach dem Pulvern mit einer Säure, so lösen sich die nicht umgewandelten Kalktheilchen schnell auf; das anfangs sehr lebhafte Aufbrausen lässt dann nach, wenn es nur noch durch Auflösung von Dolomitkörnern erzeugt wird; nun aber weiss man, dass diese Eigenschaften auch den Kalksteinen zukommen, welche aus natürlichen Ursachen nur unvollständig in Dolomit übergehen konnten.

Das Produkt, welches ich erhielt, zeigt sich unterm Mikroscop als eine Zusammenhäufung krystallinischer und durchscheinender Körner; es zeigt weisse bis ins gelbbraune variirende Farben und zellige Parthien, wie der natürliche Dolomit. Da jedoch der Flintenlauf, dessen ich mich zu meinem Versuche bediente, ein wenig Kohlensäure entweichen liess, welche sich bei der beginnenden Zersetzung der Carbonate erzeugte, so konnte der Druck nicht hinreichend stark sein, um der Masse eine ebenso zuckerartige Struktur zu verleihen, wie sie bei den Dolomiten der Alpen gefunden wird. Uebrigens umschliesst mein künstliches Produkt, ebenso wie viele natürliche Dolomite, ein wenig kohlensaures Eisen, welches ihm eine etwas graugelbe Farbe ertheilt und aus einer doppelten Reaction erzeugt wird; Das Eisen des Flintenlaufes nämlich wird ein wenig vom Chlormagnesium angegriffen, es bildet sich Eisenchlorür, welches wiederum auf den Kalkstein einwirkt und sich in kohlensaures Eisenoxydul umwandelt; ein analoges Phänomen mag auch in der Natur stattgefunden haben.

Dieser Versuch scheint mir die Annahme in der Geologie *rechtfertigen*, dass die Kalksteingebirge in Dolomit überge-

gangen sind unter dem Einfluss von Magnesiadämpfen, welche aus der Tiefe der Erde durch Spalten strömten, die sich bei der Eruption feurigflüssiger, nicht allein porphyrischer, sondern auch granitischer, amphibolischer und andrer Massen erzeugten.

II.

Ueber den Kalk und zwei neue Verbindungen desselben mit den Sesquioxyden des Eisens und des Chroms.

Von

J. Pelouze.

(*Compt. rend. XXXIII*, 53.)

Die erste Andeutung der Existenz der neuen zusammengesetzten Verbindungen, deren Beschreibung der Hauptgegenstand dieser Arbeit ist, erhielt ich zufällig. Ich untersuchte ein erdiges Eisenerz, welches eine beträchtliche Menge Kalk enthielt, löste es in Chlorwasserstoffsäure und mischte es mit Aetzkali. Ich erhielt einen weissgelben Niederschlag, welcher anfangs nichts Eigenthümliches darbot; nach Verlauf von einigen Stunden wurde er vollkommen weiss, und ging endlich durch längeres Aussetzen an die Luft in eine rothe Ockerfarbe über. Dieser Umstand zog meine Aufmerksamkeit auf sich, und, nachdem ich einige vergebliche Versuche gemacht hatte, die Ursache der eben erwähnten Erscheinung zu enthüllen, erkannte ich endlich, dass man sie einer Verbindung des Kalks mit dem Eisenoxyd zuschreiben müsse, deren Existenz bis jetzt der Kenntniss der Chemiker entgangen war. Ich konnte diese Verbindung nach Belieben hervorbringen, wenn ich Mischungen von einem Kalk- und einem Eisenoxydsalz nach bestimmten Proportionen durch eine Auflösung von Aetzkali fällte.

Löst man eine Menge Eisenchlorid, welche einem Aequivalente Eisenoxyd entspricht, in Wasser, und fügt dann 4 Aequivalente Chlorcalcium und einen Ueberschuss von Kali hinzu, so bildet sich ein isabellfarbner Niederschlag, welcher nach einigen Stunden vollkommen *weiss wird und* sich in diesem Zustand er-

hält, sobald man ihn vor dem Zutritt der Luft schützt. Bildet man den Niederschlag auf umgekehrte Weise, indem man nämlich in den Ueberschuss von Kali das Gemenge von Kalk- und Eisenoxydsalz giesst, so zeigt er dieselbe Farbe und wird ebenfalls nach einiger Zeit weiss. Wird dieser Niederschlag mit ausgekochtem Wasser, dann mit Zuckerwasser ausgewaschen, so trennt sich nur das Kali, und oxalsaures Ammoniak erzeugt in den Waschwassern nur noch unwägbare Trübungen; wird aber der Niederschlag, anstatt nach angegebner Weise, bei Gegenwart einer grössern Menge Kalksalzes, als 4 Aequivalente auf 1 Aequivalent Eisenoxydsalz, gebildet, so entzieht ihm das Zuckerwasser beträchtliche Mengen von Kalk. Dieser Umstand erklärt sich durch die Zusammensetzung des neuen Doppeloxyds von selbst: es besteht aus einem Aequivalent Eisenoxyd und 4 Aequivalenten Kalk.

Die Erscheinungen der Färbung und Entfärbung, welche dieser Niederschlag im Augenblick seiner Bildung darbietet, sind leicht zu erklären; ein sehr kleiner Theil des Eisenoxydhydrats wird, ohne sich mit dem Kalk zu vereinigen, niedergeschlagen; daher die Isabellfarbe der Verbindung; die Farbe verschwindet gänzlich in Folge der vollständigen Vereinigung beider Basen. Die ziegelrothe Farbe, welche die Verbindung an der Luft annimmt, verdankt ihre Entstehung der Einwirkung der Kohlensäure, welche sich mit dem Kalk verbindet und das Eisenoxyd in Freiheit setzt. Daher findet man den Kalk nach hinlänglichem Aussetzen an die Luft ganz und gar im Zustande des Carbonats.

Das Kalkferrit (so nenne ich die Verbindung des Kalks mit dem Eisenoxyd) ist ein leichtes, amorphes, vollkommen weisses Pulver, welches in 100 Theilen 42 Theile Eisenoxyd enthält; es ist sowohl in reinem als zuckerhaltigem Wasser unlöslich; mit Wasser, welches Kohlensäure oder ein lösliches Carbonat enthält, gekocht, zersetzt es sich und nimmt eine ziegelrothe Farbe an. Das Eisenoxyd wird frei und bleibt mit dem kohlensauren Kalk gemengt. Durch Kochen mit Aetzkali erleidet das Kalkferrit keine Veränderung, was man leicht daran erkennt, dass es sich vollkommen weiss erhält. Alle, selbst die schwächsten Säuren, zersetzen es, und vereinigen sich mit beiden Basen.

Man kann auf verschiedene Weise die Zusammensetzung

des Kalkferrits nachweisen; löst man es in Chlorwasserstoffsäure auf, so erhält man eine gelbe Auflösung, aus welcher Ammoniak alles Eisen als Eisenoxydhydrat niederschlägt, das man glüht. Die abfiltrirte und mit den Waschwassern vereinigte Flüssigkeit giebt mit oxalsaurem Ammoniak einen Niederschlag von oxalsaurem Kalk, welchen man in schwefelsauren umwandelt. Die so ausgeführte Analyse eines Ferrits, welches mit einem Ueberschuss von Kalk bereitet und dann ausgewaschen wurde, zeigt beständig auf 1 Aequivalent Eisenoxyd, 4 Aequivalente Kalk. Es ist wahrscheinlich, dass der Niederschlag auch chemisch gebundenes Wasser enthält; da es aber fast unmöglich ist, ihn vollkommen zu trocknen, ohne ihn theilweise zu zersetzen, so habe ich mich begnügt, das Verhältniss der beiden Oxyde zu bestimmen.

Ich habe mich übrigens überzeugt, dass das gut ausgewaschene Doppeloxyd kein Kali enthielt; ich zersetzte es vollkommen durch Kohlensäure, behandelte es dann mit kochendem Wasser und verdampfte dieses bis zur Trockne. Es blieb nach dem Verdampfen kein Rückstand, und eine concentrirte Auflösung von Platinchlorid erzeugte keinen Niederschlag.

Fällt man mittelst Kali 1 Aequivalent mit Wasser verdünntes Eisenchlorid, welches mit 4 Aequivalenten Chlorcalcium vermischt ist, so wird der Niederschlag nach einigen Stunden vollkommen weiss, während, wenn man zu dieser Auflösung nur 3 Aequivalente, $3^1/_2$ Aequivalente, $3^3/_4$ Aequivalente Chlorcalcium hinzusetzte, der Niederschlag gefärbt bleibt, selbst nachdem man ihn mehrere Monate sich selbst überlassen hat. Dieser letzte Versuch würde allein genügen um zu zeigen, dass die Formel des wasserfreien Kalkferrits

$$Fe_2O_3, 4\,CaO,$$

ist, welcher folgende Zusammensetzung in 100 Theilen entspricht:

Fe_2O_3 . .	1000	41,66,
4CaO . .	1400	58,34.

Abgesehen von seiner grossen Unbeständigkeit, ist das Kalkferrit dadurch merkwürdig, dass es, obgleich es die Hälfte seines Gewichts Eisenoxyd enthält, eine fast schneeweisse Farbe besitzt,

Ich habe *bereits erwähnt*, dass das Kalkferrit, welches

durch Fällung einer Mischung von 1 Aequivalent Eisenoxyd und 4 Aequivalenten Chlorcalcium mittelst einer alkalischen Lösung erhalten worden ist, erst einige Stunden nach der Fällung weiss wird; ich bemerke aber noch, dass man es so in einigen Minuten erhalten kann, wenn man den Niederschlag sammt der Flüssigkeit zum Sieden erhitzt.

Nimmt man endlich mehr als 4 Aequivalente Kalk, so ist zwar das Kalkferrit im Augenblick seiner Darstellung weiss, allein es ist dann mit überschüssigem Kalk gemischt.

Kalk und Chromoxyd.

Ich versuchte, das Eisenoxyd der vorher beschriebenen Verbindung durch mehrere andre Oxyde von einer ähnlichen Zusammensetzung zu ersetzen; dieses gelang mir bei einigen derselben und vorzüglich beim Chromoxyd.

Setzt man zu einer Auflösung von 1 Aeq. Chromalaun und 2, 3, 4 u. s. w. Aeq. Chlorcalcium einen Ueberschuss von Aetzkali, so erzeugt sich ein grüner Niederschlag, während die darüber stehende Flüssigkeit farblos ist. Da das reine Chromoxydhydrat in kalter Aetzkalilauge löslich ist, und damit eine grüne Flüssigkeit bildet, so liess sich hieraus vermuthen, dass eine Verbindung des Kalks und Chromoxyds vor sich gegangen sei.

Die Niederschläge, welche mehr als 2 Aeq. Kalk auf 1 Aeq. Chromoxyd enthalten, treten ihren überschüssigen Kalk an Zuckerwasser ab, und es bildet sich eine innige Verbindung von:

$$Cr_2O_3, 2CaO.$$

Noch einfacher lässt sich diese Verbindung erzeugen, wenn man anstatt des Kali Ammoniak nimmt; in diesem Falle bleibt aber der überschüssige Kalk, ohne erst niederzufallen, im Ammoniak gelöst. Wird der gut ausgewaschene Niederschlag mit schwacher Schwefelsäure behandelt, und alsdann mit Alkohol verdünnt, so fällt ein weisser Niederschlag von schwefelsaurem Kalk, während die Flüssigkeit und die Waschwässer unter Einfluss von Ammoniak alles Chromoxyd, welches sie enthalten, *fallen lassen.*

Mehrere Analysen des ausgewaschnen Doppeloxydes haben die Formel

$$Cr_2O_3, 2\,CaO$$

ergeben, welche in 100 Theilen

Cr_2O_3	957	57,75
2CaO	700	42,25

entspricht.

Das Kalkchromit ist ein grüner, etwas schleimiger Niederschlag, ohne merklichen Geschmack, unlöslich in reinem Wasser, Ammoniak und Kali. Durch freie Kohlensäure oder kohlensaure Salze ist er viel langsamer und schwieriger zersetzbar als das Kalkferrit; er lässt sich übrigens nicht trocknen ohne eine Zersetzung zu erleiden.

Erhitzt man ihn beim Zutritt der Luft, so verwandelt er sich allmählich in chromsauren Kalk; folgende Gleichung entwickelt diese Reaction:

$$Cr_2O_3, 2CaO, + 3O = 2(CaO, CrO_3)$$

Die Aufnahme des Sauerstoffs geschieht bei einer wenig erhöhten Temperatur, weit unter der dunklen Rothglühhitze. Ich fand diese Thatsache mehrmals bestätigt, als ich das Kalkchromit in einem Trockenofen erhitzte. Man bemerkt diese Veränderung, wenn man den Körper mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, mit welcher sich, wie bei den chromsauren Salzen, Chlor entwickelt.

Glüht man Kalkchromit in einer offnen Röhre über einer Weingeistlampe, so erzeugt sich zwar noch chromsaurer Kalk, allein der grösste Theil des Chromoxyds scheidet sich in Gestalt eines grünen Pulvers von krystallinischem Ansehen aus.

Die Entstehung dieser Verbindung von Chromoxyd und Kalk unter den oben angegebenen Umständen, lässt ganz deutlich erkennen, welch ungenaues Resultat man erhalten würde, wenn man bei einer Analyse das Chromoxyd bei Gegenwart eines Kalksalzes durch ein Alkali heiss oder kalt fällen wollte.

Ich bemerkte, dass die Verbindung von Chromoxyd und Kalk in einer kalten Auflösung von Kali unlöslich sei. Beträgt aber das Verhältniss des Kalkes zu einem Aequivalente Chromoxyd weniger denn 2 Aequivalente, so löst das Kali nicht allein das Chromoxyd, sondern selbst den Kalk; ebenso erhält man mit Kali einen im Ueberschuss desselben löslichen Niederschlag

in zwei Auflösungen, von denen die eine durch Auflösen von 20 Theilen Chromalaun und einem Theil Marmor in Chlorwasserstoffsäure, und die andre von 10 Theilen Chromalaun und einem Theil Marmor erhalten wurde.

Die vollständige Fällung eines Gemenges von Chromalaun und einem, sogar sehr beträchtlichen, Ueberschuss an Chlorcalcium, bietet einen ganz eigenthümlichen Umstand dar, den ich nach genauer Untersuchung erklären konnte. Die über den Niederschlag befindliche Flüssigkeit enthält nur unwägbare Spuren von Kalk, da die Kalksalze bei Gegenwart von überschüssigem Kali die ganze Menge von Kalk fallen lassen. Dieser Kalk vermischt sich in dem vorhergehenden Versuche ganz einfach mit dem Kalkchromit.

Diese Unlöslichkeit des Kalkes in einer alkalischen Flüssigkeit ist bemerkenswerth genug, um die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sie zu lenken.

Kocht man einen Theil Aetzkali oder Aetznatron mit 100 Theilen Wasser und einem beliebig grossen Ueberschuss von Kalkhydrat, z. B. 10 Grammen, so enthält die abfiltrirte heisse oder kalte Flüssigkeit nicht mehr denn $^1/_{50,000}$ Kalk. Wenn auch die Wage nicht leicht zur Bestimmung so geringer Spuren von Kalk dienen kann, so ist es doch gewiss, dass die vorhergehenden Zahlen eher ein Maximum als ein Minimum sind; denn oxalsaures Ammoniak erzeugt in einer Auflösung von einem Theil Kalk in 50,000 Theilen Wasser einen bemerkbar deutlichern Niederschlag als im vorhergehenden Falle.

Es folgt aus diesem Versuche, dass das Kali und das Natron, mögen sie sich nun im festen Zustande oder in sehr verdünnter Lösung befinden, niemals mit Kalk verunreinigt werden können, selbst wenn diese Alkalien mit einem beträchtlichen Ueberschuss von Kalk oder unter Anwendung von kalkhaltigen Wässern bereitet worden sind.

Wie ich nach Feststellung dieser eben erwähnten Thatsachen schliessen musste, so erzeugte eine alkalische Auflösung von Kali oder Natron, welche vollkommen frei von Kohlensäure war, einen reichlichen Niederschlag in sogar sehr verdünntem Kalkwasser. Dieser Niederschlag, welcher dem Ansehen nach mit dem durch Kohlensäure erzeugten zu verwechseln ist, scheint *nichts* anderes als Kalk selbst zu sein.

Seine Bildung wird durch die Unlöslichkeit desselben in einer alkalischen Flüssigkeit bedingt.

Als Folge dieser Unlöslichkeit ergiebt sich, dass, wenn man zu einer Auflösung, welche durch Einwirkung von gelöschtem Kalk auf kohlensaures Kali oder Natron entstanden ist, Kalkwasser giesst, in der Meinung, den Grad der Reinheit dieser Alkalien zu erfahren, man darin einen weissen Niederschlag erhalten muss. Dieser bildet sich in der That stets. Man kann demnach nie die vollständige Entfernung der Kohlensäure aus dem Aetzkali und Aetznatron durch die Abwesenheit des Niederschlages nachweisen, wie man mit Unrecht behauptet hat, sondern man muss, um dieses zu bestimmen, zu andern Reactionen Zuflucht nehmen.

Ich habe versucht, ob das Ammoniak mit dem Kali oder Natron die Eigenschaft theilen würde, den Kalk unlöslich zu machen. Da das Ammoniak in den analytischen Untersuchungen oft gebraucht wird und manche Unannehmlichkeiten darbietet, wenn es mit Kohlensäure verunreinigt ist, so war es nützlich sich zu versichern, ob der gelöschte Kalk ihm die Kohlensäure entnähme, ohne selbst in Lösung überzugehen. Behandelt man eine Mischung von flüssigem Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak mit Kalkhydrat, so wird die Kohlensäure in den unlöslichen kohlensauren Kalk übergeführt, aber ein Theil des Kalkes bleibt im Ammoniak gelöst.

Ich führe diese Reaction an, weil in der Analyse Fälle vorkommen, wo die Kohlensäure vom Ammoniak getrennt werden muss, während eine kleine Menge Kalk auf das gesuchte Resultat keinen Nachtheil äussert.

Kalk und Thonerde.

Der Kalk verbindet sich mit der Thonerde unter denselben Bedingungen, wie mit dem Eisenoxyd und Chromoxyd.

Löst man in Wasser 2 Theile Alaun und setzt man eine mit Wasser verdünnte Lösung von 10 Theilen reinem Kali hinzu, so bildet Chlorcalcium in der Flüssigkeit einen weissen, schleimigen Niederschlag von Thonerde, welcher die ganze Menge der Thonerde zurückhält.

Welches auch der Grad der alkalischen Beschaffenheit der Flüssigkeit sei, so *ist doch alle* Thonerde aus derselben ent-

fernt; diese erscheint nur dann, wenn man das Gemisch der Einwirkung der Wärme unterwirft.

Kalk und Phosphorsäure.

Die Verbindung des Kalks und der Phosphorsäure bildet sich, wenn man Chlorcalcium in ein Gemenge von phosphorsaurem Natron und Aetzkali giesst; die Flüssigkeit behält nicht die geringste Spur von Phosphorsäure zurück.

Kalk und Kieselsäure.

Der Kalk vereinigt sich mit der Kieselsäure, und bildet einen weissen unlöslichen Niederschlag, welchen man erhält, wenn man Chlorcalcium zu einer Mischung von überschüssigem Aetzkali und Kalisilikat giesst.

Die Flüssigkeit hält keine Kieselsäure zurück; denn sättigt man sie durch eine Säure und verdampft sie zur Trockne, so ist der Rückstand im Wasser vollkommen löslich.

Kalk, Thonerde und Kieselsäure.

Löst man Alaun und ein Alkalisilikat in einem Ueberschuss von Kali auf und setzt dann eine Auflösung von Chlorcalcium hinzu, so bildet sich ein reichlicher Niederschlag, welcher Kieselsäure, Thonerde und Kalk enthält. Wird die über dem Absatz stehende Flüssigkeit mit Salpetersäure übersättigt, so erzeugt sich mit dem Ammoniak kein Niederschlag, woraus folgt, dass sie keine Thonerde enthalten kann. Verdampft man mit einem Ueberschuss von Säure zur Trockne, und trocknet man bei 200 Grad, so löst sich der Rückstand vollständig in angesäuertem Wasser, was ebenso beweist, dass die Flüssigkeit keine Kieselsäure enthält.

Bei obigem Versuche schlägt sich also ein Körper nieder, welcher in seiner Zusammensetzung dieselben Elemente enthält als der Kalk-Feldspath.

Da die Bildung des Kalk-Feldspathes auf nassem Wege nie versucht worden ist und da sie einen hohen Grad von Interesse für den geologischen Gesichtspunkt bieten kann, so habe ich mir vorgenommen, die Untersuchung dieser Verbindung weiter zu verfolgen, und zu erforschen, ob sie, wie man schon vermuthen kann, wirklich mit dem Feldspath identisch ist.

III.

Darstellung von reinem Barythydrat aus kohlensaurem Baryt unter dem Einfluss überhitzten Wasserdampfes.

Von

V. A. Jacquelain.

(*Annales de Chimie et de Phys. tom XXXII.* 421.)

Genaue Versuche haben mir erlaubt zu zeigen, dass das kohlensaure Kali und Natron eine beträchtliche Menge Kohlensäure verlieren, wenn sie, bis zum dunklen Rothglühen erhitzt, der gleichzeitigen Einwirkung eines Stromes von überhitztem Wasserdampf oder Kohlensäure ausgesetzt werden.

Nach Feststellung dieser Thatsache lag es mir daran, eine vollständige Austreibung der Kohlensäure aus diesen beiden Salzen durch die Gegenwart von Wasserdampf zu bewirken; denn bewährte sich dieser Versuch, so war es wahrscheinlich, dass es mir gelingen würde, eine Erscheinung derselben Art auch beim kohlensauren Baryt zu erhalten, welcher nach meinen Versuchen bei hoher Temperatur eine grössere Beständigkeit zeigte, als der kohlensaure Kalk, eine geringere aber, als das kohlensaure Kali und Natron.

Zu diesem Zweck machte ich eine Mischung von 65 Grm. wasserfreiem kohlensauren Natron und 250 Grm. Kreide. Dem Ganzen wurde eine hinreichende Menge Wasser zugesetzt, um daraus kleine, wenig zusammenhängende Knollen formen zu können. Diese Mischung wurde bei Rothglühhitze erhalten, und 6 Stunden lang Wasserdampf darüber geleitet, welcher, unter gewöhnlichem Luftdruck erzeugt, langsam durchging, um das Fortreissen des Alkalis zu vermindern. Nach Verlauf dieser Zeit war die Kohlensäure vollständig ausgetrieben.

Die alkalimetrische Probe, welche zur Bestimmung des in dem Gemisch zurückgebliebenen Aetznatron angestellt wurde, ergab 95 anstatt 100 des zersetzten kohlensauren Natrons. Da nun in der geglühten Masse keine Spur von Kohlensäure zu entdecken war, *so schloss ich* daraus, dass die 5 von den 100

des kohlensauren Natrons von den Wänden der Porcellanröhre aufgenommen und in Natronsilikat verwandelt worden seien.

Die Hauptbedingung des Erfolgs bei dieser Operation ist die Erhaltung der Massen in schwammiger Form, welcher Zustand der Vertheilung durch den Kalk leicht bewirkt wird, indem er das schmelzende kohlensaure Natron einsaugt.

Diesen sinnreichen Kunstgriff verdanken wir Dumas, welcher eine schicklichere Mischung derjenigen unterlegte, welche Persoz zur Bereitung des Sumpfgases anempfohlen hatte. Will und Varrentrapp haben hierauf die beste Anwendung vom Natronkalk bei der Analyse organischer stickstoffhaltiger Körper gemacht. Endlich wird man bald sehen, dass mir vor Boussingault ein ähnliches Mittel zur Bereitung des Baryts gedient hat.

Seit dem Jahre 1850, kurz nach Veröffentlichung meiner Arbeit über die kohlensauren Salze, unternahm ich die Versuche, welche ich hier im Auszug gebe, Ich lasse sie so auf einander folgen, wie ich sie in meinem Arbeitsbuch aufgezeichnet habe.

Alle Mischungen wurden in ein langes Schiffchen von Platin gebracht, und dieses in eine weite Porcellanröhre gelegt. An das eine Ende wurde eine Retorte angefügt, welche langsam kochendes Wasser enthielt; mit dem entgegengesetzten Ende wurde eine Gas- und Sicherheitsröhre in Verbindung gebracht. Der Versuch dauerte stets 4 Stunden.

Erster Versuch.

123,3 Grm. BaO, CO_2
62,5 Grm. CaO, CO_2
7,5 Grm. C.

Entwicklung von H und CO_2; die Mischung halb geschmolzen; von 100 angewandten kohlensaurem Baryt waren 10 zersetzt.

Zweiter Versuch.

123,3 Grm. BaO, CO_2
62,5 Grm. CaO, CO_2

Entwicklung von Kohlensäure; die Mischung halb geschmolzen; von 100 angewandtem kohlensauren Baryt waren 30 zersetzt.

Diese beiden Versuche lehren uns: 1. dass ein grosser Theil des kohlensauren Baryts durch Umhüllung von geschmolzenem Baryt der Einwirkung des Wasserdampfes entgeht; 2. dass bei Anwendung von Kohle die Einwirkung des Wasserdampfes vermindert wird; in dem Verhältniss nämlich, als sich kohlensaurer Baryt zersetzt, trennt die Kohle die Bestandtheile

des Wassers und erzeugt von Neuem Kohlensäure nebst Wasserstoff, deren Gegenwart dem Erfolg des Versuches schadet, wie wir bald sehen werden.

Dritter Versuch.

123,3 Grm. BaO, CO_2
125,0 Grm. CaO, CO_2
7,5 Grm. C.

} Etwas poröse Masse; 50 von 100 angewandtem kohlensauren Baryt waren zersetzt.

Vierter Versuch.

123,3 Grm. BaO, CO_2
125,0 Grm. CaO, CO_2

} Etwas poröse Masse; von 100 angewandtem kohlensauren Baryt waren 90 zersetzt.

Vierter Versuch (wiederholt).

123,3 Grm. BaO, CO_2
190,0 Grm. CaO, CO_2

} Die Masse poröser; von 100 angewandtem kohlensauren Baryt warm 90 zersetzt.

Nach diesen Resultaten stellte ich im Monat August 1850 bei Robert de Massy, Destillateur zu *Racourt* bei *St. Quentin* die drei folgenden Versuche an.

Der Apparat bestand aus drei gusseisernen Cylindern von 2,5 Meter Länge und 7 Centimeter Weite. Sie wurden alle drei auf eine ebene Fläche in einen mit Steinkohlen geheizten Ofen von Mauerwerk so gelegt, dass sie etwa 10 Centimeter von einander abstanden. Durch jede Röhre strömte Wasserdampf aus einem Dampfkessel. Die drei Apparate wurden durch Röhren mit Hähnen von einander unabhängig gemacht, um nach Belieben den Dampfstrom zu regeln oder abzuschliessen. Der mittlere Cylinder mit kohlensaurem Baryt und Kohle erhielt keinen Wasserdampf.

Das entgegengesetzte Ende jedes Cylinders endigte in eine kupferne Röhre, welche die gasförmigen Produkte in eine Art Wasserwanne führte, um sie der Analyse unterwerfen zu können.

Fünfter Versuch.

120,0 rm. BaO, CO_2
120,0 Grm, CaO, CO_2
20,0 Grm. C.

} Nach sechsstündigem Feuer war die Masse weiss, porös, sie enthielt sehr wenig Aetz-Baryt.

Sechster Versuch.

120,0 Grm. BaO, CO_2
20,0 Grm. C.

} *Keine Zersetzung.*

Siebenter Versuch.

120,0 Grm. BaO, CO_2 } Weisse poröse Masse, von 100 kohlen-
120,0 Grm. CaO, CO_2 } saurem Baryt waren 40 zersetzt.

Man ersieht aus diesen Resultaten, dass zur Zersetzung des kohlensauren Baryts durch Kohle eine höhere Temperatur nöthig ist, als zur Zersetzung mit überhitzten Wasserdämpfen erfordert wird.

Ferner haben der fünfte und siebente Versuch weniger Baryt geliefert, als der entsprechende dritte und vierte, welche letztern Versuche in meinem Laboratorium angestellt wurden.

Die bedeutende Abweichung schreibe ich der Zersetzung zu, welche eine gewisse Menge Wasserdampf durch die Wände des eisernen Cylinders erlitt.

Um die Circulation des Wasserdampfes zu verlangsamen und ihn besser zu erhitzen, war ich genöthigt, den Strom durch eine sehr kleine Oeffnung des Hahnes gehen zu lassen. Man begreift dann, dass die Wirkung des gesammten Wasserdampfes, welche in einer gewissen Zeit thätig war, durch die ganze Menge Wasser vermindert wurde, welche die eisernen Wände zersetzten.

Ich wiederholte den siebenten Versuch genau wie zuerst in meinem Laboratorium, indem ich nämlich den Dampf ganz langsam über ein Gemenge von 2400 Grm. gehen liess, welches sich diesmal in einer Röhre von undurchdringlichem Steingut befand, Nach sechsstündigem Feuer hatte ich 88% des angewandten kohlensauren Baryts zersetzt.

Ich füge schliesslich hinzu, dass alle diese Versuche mit Kalkhydrat wiederholt worden sind, und denselben Erfolg in einer etwas kürzeren Zeit gehabt haben.

Man kann demnach nach Belieben vom Kalk oder kohlensauren Kalk Gebrauch machen. Der Vorzug in einem solchen Falle wird nur durch den Unterschied des Kostenaufwandes bedingt, welcher zwischen dem kohlensauren Kalk, bei einer etwas längeren Dauer des Versuchs, und dem Aetzkalk, bei einer kürzeren Operation, stattfindet.

Die Versuche, welche Boussingault über die höhere Oxydation des Baryts und die theilweise Desoxydation des Bariumhyperoxyds bekannt gemacht hat, sind von derselben *Art wie die,* welche Lavoisier zur Zusammensetzung der Luft

geführt haben, der das Quecksilber abwechselnd oxydirte und desoxydirte. Sie verdienen aber einen hohen Grad von Aufmerksamkeit, da sie später einmal in den Gewerben unter Mitwirkung einer Base von geringerem Werth, als die des Quecksilbers, Anwendung finden könnten. Bis gegenwärtig musste man das Barythydrat aus einem Gemisch von kohlensaurem Baryt mit Kohle bereiten; die geglühte Masse musste dann ausgelaugt und die Lösung zur Trockne verdampft werden. Jetzt aber macht man ganz einfach ein Gemisch von Kreide oder Kalk mit natürlichem oder künstlichem kohlensauren Baryt, und erhält zuletzt ein poröses Gemenge von Aetzkalk, getränkt mit Barythydrat, welcher sich unter den günstigsten Bedingungen befindet, um eine höhere Oxydation zu erleiden, ohne dass man nöthig hätte, das Gefäss zu wechseln und das Barythydrat vorher auszuziehen.

Die eben erwähnten Arbeiten sind so einfach, dass sie der Ausgangspunkt zur Bereitung des reinen Baryts für die Industrie werden können.

Ich muss noch hinzufügen, dass die Carbonate von Lithion und Strontian sich gegen den überhitzten Wasserdampf ebenso verhalten, wie die des Kali und Baryts, was für die Anwendung von Strontiansalzen zur Feuerwerkskunst von einigem Nutzen sein kann.

Schliesslich gebe ich einige Andeutungen für die Ausführung meines Verfahrens im Grossen.

Die Bereitung des Baryts würde in feuerfesten Thonretorten, von der Form und Grösse der Gasretorten, vorzunehmen sein. Die Mischung des kohlensauren Baryts mit Kreide und Kalk und ihr Befeuchten liesse sich in einer Tonne ausführen, welche um eine horizontale Axe bewegt würde. Die Füllung und Entleerung der Retorte geschähe nach gewöhnlicher Art.

Man könnte die Wärme benutzen, welche das Gemisch nach der Entfernnng aus der Retorte erlangt hat, eben so wie die, welche sich bei der chemischen Einwirkung des Wassers auf die Mischung entwickelt, um unmittelbar das Wasser zu erhitzen, welches nach gewöhnlicher Art des Auslaugens den ganzen Baryt ausziehen und gehörig concentrirte Lösungen liefern soll.

Der Dampf darf sich nicht mit Heftigkeit erzeugen, sondern muss vielmehr frei aus dem Behälter ausströmen, und langsam über das schwach *rothglühende Gemenge* der Carbonate streichen.

Es würde daher genügen, in die Nähe des Ofens einen Siedekessel zu stellen, welcher mit dem Deckel einer jeden Retorte durch weite Röhren in Verbindung steht und alle Retorten mit Wasserdämpfen versieht.

Endlich könnte man die erzeugte Kohlensäure benutzen, wenn man sie in Wasser leitete, welches Zuckerbaryt vertheilt enthält. Ebenso könnte man das Kalkhydrat, aus welchem durch Auslaugen der Baryt vorher entfernt ist, mit dem kohlensauren Baryt mengen, welcher durch die Zersetzung des Zuckerbaryts mittelst Kohlensäure entstanden ist. Man würde so eine neue körnige Masse zur Füllung der Retorte erhalten, nachdem sie in der Wärme des Mauerwerks der Oefen getrocknet worden wäre.

IV.

Ergebnisse chemischer Untersuchungen einiger Bimssteine.

Von

Dr. F. R. Schäffer.

(Aus dessen Dissertation: Ueber die Bimssteinkörner bei Marburg in Hessen. Marburg 1851.)

Der Bimsstein ist, wie bekannt, nur ein blasiges, aus Trachyt entstandenes Obsidianglas. Es lässt sich demnach eine Uebereinstimmung in der Zusammensetzung der Bimssteine nicht erwarten. Sehr richtig bemerkt daher auch Rammelsberg: „Wahrscheinlich sind es mehrere Verbindungen, welche die „Grundlage des Bimssteins ausmachen, und man darf diesen „Namen vielleicht mehr für einen bestimmten Zustand als für „eine bestimmte Verbindung gebrauchen."

Zur Vergleichung folgen hier die bis jetzt bekannten Analysen von Obsidian, Trachyt und Bimsstein, wie sie Rammelsberg anführt:

I. Obsidian von Ochotzk nach Klaproth:

Kieselerde	81,00
Thonerde	9,50
Kali und Natron	7,20
Kalkerde	0,33
Eisenoxyd	0,60
Wasser	0,50
	99,13

II. Obsidian von Cerro de las Navajas, Mexiko, nach Vauquelin:

Kieselerde	78,00
Thonerde	10,00
Kali	6,00
Kalkerde	1,00
Eisenoxyd	2,00
Mangan	1,60
	98,60

III. Eine schillernde Varietät aus Mexiko, nach Collet-Descotols:

Kieselerde	72,0
Thonerde	12,5
Kali und Natron	10,0
Eisenoxyd	2,0
Kalkerde	0,0
	96,5

IV. Obsidian von Tölkebanya, nach Erdmann:

Kieselerde	74,800
Thonerde	12,400
Kali	6,404
Eisenoxyd	2,034
Kalkerde	1,956
Manganoxydul	1,310
Talkerde	0,899
	99,808

V. Obsidian von Pasco, nach Berthier:

Kieselerde	69,46
Thonerde	2,60
Kali	7,12
Natron	5,08
Kalkerde	7,54
Talkerde	2,60
Eisenoxyd	2,60
Flüchtiger Stoff	3,00
	100,00

Der Obsidian von Procida enthält nach Abich:

Natron 6,09
Kali 4,35;

der von Teneriffa:

Natron 10,63
Kali 3,50.

(Poggend. Annal. L, 359.)

Bimsstein von Lipari.

Porös, blasig, Bruch kleinmuschelig, ins Ebene. Glanz glasartig, auf den fadigen Flächen seidenartig glänzend. Weiss, ins Graue. Specifisches Gewicht (als Pulver) 2,19 — 2,20. Härte gleich der Apatithärte. Spröde. Scharf anzufühlon. Vor dem Löthrohr bald leichter, bald schwerer, zum Theil unter Aufblähen zu weissem Email schmelzend; er enthält

nach Klaproth:

Kieselerde	77,50
Thonerde	17,50
Eisenoxyd	1,75
Kali und Natron	3,00
Kalk	—
Wasser	—
	99,75

nach Brandes:

Kieselsäure	69,250
Thonerde	12,750
Eisenoxyd	4,500
Natron	0,875
Kali	0,875
Kalk	3,500
H_2Cl_2 / SO_3	0,375
Wasser	7,000
	99,125

nach Berthier:		nach Abich enthält der Bimsstein von Ischia	
Kieselsäure	70,00	Natron	6,21
Thonerde	16,00	Kali	3,98
Eisenoxyd	0,50		
Kali	6,50		
Kalk	2,50		
Wasser	3,00		
	98,50		

Berthier untersuchte zwei Trachyte (Domit) aus der Auvergne und fand in dem

vom Puy de Dome:		von Pertuis:	
Kieselsäure	65,5	Kieselsäure	61,0
Thonerde	20,0	Thonerde	19,2
Kali	9,1	Kali	11,5
Kalkerde	2,2	Kalkerde	—
Talkerde	—	Talkerde	1,6
Eisenoxyd	3,0	Eisenoxyd	4,2
Wasser	—	Wasser	2,0
	99,8		99,5

Eine genaue Untersuchung des Trachyts vom Siebengebirge ist von Abich angestellt worden (Poggendorf's Ann., L. 341); von Chlorwasserstoffsäure wurden 12,5 zerlegt, während der Rückstand 3,71 Kali gegen
5,62 Natron
enthielt und der Formel

$$RO, SiO_3 + R_2O_3, 2SiO_3$$

entsprechend eine besondere Varietät des Albits darstellt, welche das Natron des reinen Albits nur zur Hälfte enthält, während die andere durch Kali und Kalk ersetzt ist. Der zersetzte Antheil hingegen bestand aus Magneteisen und

$$RO, SiO_3 + R_2O_3, 3SiO_3$$

Bimsstein vom Krufter-Ofen.

Knollen von Faustgrösse und darüber, etwas abgerundet. Einmengungen von glasigem Feldspathe, von Hauyn, von einzelnen, selten vorhandenen nadelförmigen kleinen Hornblendekrystallen etc. Auf frischem Bruche porös, blasig, langgezogen faserig. Der Bruch selbst kleinmuschelig. In den Blasenräumen fast seidenartig glänzend. Farbe weiss, mit schwachem Stiche ins Gelbliche. Strichpulver schwach gelblich. Specifisches Gewicht 2,031. Härte: ritzt Kalkspath; spröde; scharf anzufühlen. Vor dem Löthrohre ohne Flussmittel zum blasigen grauen Email

schmelzend, mit Phosphorsalz und Borax farblose Gläser, mit Soda Spuren von Mangan.

Mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen:

Kieselerde	57,89		30,64	28
Thonerde	19,12	8,94	9,67	8,7
Eisenoxyd	2.45	0,73		
Kalkerde	1,21	0,34		
Talkerde	1,10	0,44	4,05	4
Natron	6,65	1,71		
Kali	9,23	1,56		
Wasser	2,40			
	100,05			

Mit Chlorwasserstoffsäure aufgeschlossen:

Kieselerde	50,95		26,96	28
Thonerde	15,09	6,95	7,62	8
Eisenoxyd	2,25	0,67		
Kalkerde	1,04	0,30		
Talkerde	0,14	0,57	4,14	4
Natron	6,65	1,71		
Kali	9,23	1,56		
Unlöslich	13,14			
Wasser	2,39			
	100,88			

Der in Chlorwasserstoffsäure unlösliche Rückstand, ein weisses Pulver, sinterte vor dem Löthrohre für sich zusammen, gab mit Phosphorsalz und Borax farblose Gläser und mit Soda Spuren von Mangan.

Bimsstein von Neuwied.

Porös, feinblasig (sparsame Einmengungen von kleinen Partikelchen Thonschiefer, glasigem Feldspathe, Spuren von Hauyn oder Nosean). Bruch kleinmuschelig, auf frischem Bruche in den Blasenräumen noch stellenweise glasartig glänzend. Farbe weiss, mit einem schwachen Stiche ins Graue. Specifisches Gewicht **1,695 — 1,709.** Härte gleich der des Feldspathes. Scharf anzufühlen. Vor dem Löthrohre für sich zum blasigen Email schmelzbar; mit Phosphorsalz so wie mit Borax giebt er farblose Gläser, mit Soda in der Oxydationsflamme Spuren von Mangan; bei vielem Zusatz des Minerals und nach längerem Blasen erhält man in beiden Flammen ein bouteillenfarbiges Glas.

Mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen:

Kieselerde	56,47		29,88	24
Thonerde	19,40	9,07	10,12	8,12
Eisenoxyd	3,54	1,05		
Kalkerde	0,67	0,19		
Talkerde	0,72	0,28	4,23	3,44
Kali	3,12	0,88		
Natron	11,17	2,88		
Mangan Spur	—			
Wasser	5,24			
	100,33			

Mit Chlorwasserstoffsäure aufgeschlossen:

Kieselerde	38,71		20,46	24
Thonerde	13,58	6,35	8,03	9
Eisenoxyd	5,60	1,68		
Kalkerde	2,15	0,53		
Talkerde	2,37	0,94	4,64	5
Kali	3,39	0,57		
Natron	10,03	2,60		
Unlöslich	17,78			
Mangan Spur	—			
Wasser	5,90			
	99,51			

Der in Chlorwasserstoffsäure unlösliche Rückstand, ein weisses Pulver, sinterte vor dem Löthrohre zusammen, und gab mit Borax und Phosphorsalz farblose Gläser, mit Soda Spuren von Mangan; nach vielem Zusatz und längerem Blasen ein bouteillenfarbiges Glas.

Bimsstein von Engers.

Porös, blasig (wenige Spuren von glasigem Feldspath). Bruch kleinmuschelig; äusserlich matt, auf frischem Bruche in den Blasenräumen noch glasartig glänzend, zum Theil etwas in den Fettglanz. Farbe weiss, ins Gelbliche, Strichpulver weiss. Specifisches Gewicht 1,74, spröde. Härte gleich der des Apatits (ritzt noch schwach Fensterglas). Vor dem Löthrohre für sich zum blasigen Email schmelzbar; mit Borax und Phosphorsalz farblose Gläser gebend, mit Soda in der Oxydationsflamme Spuren von Mangan; bei vielem Zusatz von Mineral und nach längerem Blasen erhält man ein bouteillenfarbiges, bräunlich-gelbes Glas.

Mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen:

Kieselerde	50,06		26,50	24
Thonerde	18,34	8,57	9,43	8,53
Eisenoxyd	2,89	0,86		
Kalkerde	1,29	0,36		
Talkerde	1,17	0,46	2,97	2,61
Kali	5,81	0,99		
Natron	4,49	1,16		
Mangan	Spur	—		
Wasser	15,06			
	99,11			

Mit Chlorwasserstoffsäure aufgeschlossen:

Kieselerde	45,03		23,85	24
Thonerde	14,33	6,60	7,53	7,5
Eisenoxyd	3,10	0,93		
Kalkerde	0,55	0,15		
Talkerde	0,85	0,34	3,85	3,8
Kali	5,81	0,98		
Natron	4,49	2,38		
Unlöslich	17,74			
Mangan	Spur	—		
Wasser	12,41			
	100,31			

Der in Chlorwasserstoffsäure unlösliche Rückstand, ein gelblich weisses Pulver, schmolz vor dem Löthrohre zu einem emailartigen weissen Körper, gab mit Borax und Phosphorsalz farblose Gläser und mit Soda ein bräunlich-gelbes bouteillenfarbiges Glas.

Bimssteintrümmergestein von Gisselberg in der Nähe von Marburg.

Kleine Körnchen von der Grösse der Hirsenkörner und darüber, durch ein bräunliches thoniges Bindemittel verbunden*). Die Körnchen auf dem Bruche weiss, erdig, Strichpulver gelblich. Specifisches Gewicht 2,06. Härte nur unvollkommen zu beobachten, scheinbar der des Kalkspathes nahe stehend, zum Theil etwas darüber, lässt sich mit dem Nagel ritzen und mit den Fingern zerreiben; scharf anzufühlen. Vor dem Löthrohre für sich zu einem grauen Email schmelzend, mit Borax und Phosphorsalz farblose Gläser, und mit letzterem auch ein Kieselskelett gebend; mit Soda Spuren von Mangan; bei vielem Zusatz des Minerals und nach längerem Blasen ein bouteillenfarbiges Glas.

*) Es konnte das Bindemittel der Körner nicht vollständig beseitigt werden.

Mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen:

Kieselerde	58,02		30,61	24
Thonerde	12,95	6,05	8,90	6,98
Eisenoxyd	9,51	2,85		
Kalkerde	1,92	0,55		
Talkerde	1,18	0,47	1,57	1,23
Kali	0,13	0,07		
Natron	1,87	0,48		
Mangan	Spur	—		
Wasser	15,02			
	100,60			

Mit Chlorwasserstoffsäure aufgeschlossen:

Kieselerde	35,21		23,83	24
Thonerde	11,66	5,44	7,34	7,5
Eisenoxyd	6,36	1,90		
Kalkerde	1,53	0,43		
Talkerde	1,10	0,43	1,18	3,8
Kali	0,83	0,14		
Natron	0,69	0,18		
Unlöslich	24,20			
Mangan	Spur	—		
Wasser	18,62			
	100,20			

Der unlösliche Rückstand schmolz für sich vor dem Löthrohre schwierig zum grauen Email; mit Borax und Phosphorsalz gab er farblose Gläser; das Phosphorsalz umschloss ein Kieselskelett; mit Soda erhielt man das bouteillenfarbige, gelblich-bräunliche Glas.

Zusammenstellung.

Mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen:

	Sauerstoffverhältnisse.		
	SiO_3	R_2O_3	RO
Bimsstein vom Krufter-Ofen	28	8,7	4
von Neuwied	24	8,12	3,44
„ Engers	24	8,53	2,61
„ Gisselberg	24	6,98	1,23

Mit Chlorwasserstoffsäure aufgeschlossen:

	Sauerstoffverhältnisse.		
	SiO_3	R_2O_3	RO
Bimsstein vom Krufter-Ofen	28	8	4
von Neuwied	24	9	5
„ Engers	24	7,5	3,8
„ Gisselberg	24	9,46	1,53

Wenn wir die Entstehung des Bimssteins berücksichtigen, dass er je nach seinem Vorkommen mehr oder weniger den

Einflüssen des Wassers und der Atmosphärilien ausgesetzt gewesen und durch die Einwirkung dieser Agentien in grösserem oder geringerem Grade verändert worden ist; so lässt sich eine genaue Uebereinstimmung der Analysen des an verschiedenen Orten gefundenen Bimssteines nicht erwarten.

Dessen ohngeachtet sehen wir aus den vorhergehenden Analysen, dass in der Zusammensetzung der untersuchten Mineralien ein Zusammenhang nicht zu verkennen ist, besonders in den ersteren.

In den Bimssteinorten vom Krufter-Ofen, von Neuwied, Engers und Gisselberg ist nämlich das Verhältniss der Kieselsäure und der Base R_2O_3 nahe zu dasselbe; dagegen zeigt sich, dass das Verhältniss zwischen dieser Säure und den Basen RO in den erwähnten Bimssteinsorten nicht übereinstimmen, indem die Basen RO abnehmen und sich der Wassergehalt des Minerals vergrössert.

Hieraus ergiebt sich, dass dem Bimssteine Alkalien, oder vielmehr sehr basische Silikate entzogen worden sind, und dass Wasser an deren Stelle getreten ist.

V.

Ueber den Einfluss des Wassers bei chemischen Zersetzungen und namentlich über das Verhalten desselben gegen Säuren.

Von

M. Rose.

(Ber. d. Berl. Akademie.)

Ueber die Verbindungen der Kohlensäure und des Wassers mit dem Manganoxydul.

Das Wasser treibt aus dem kohlensauren Manganoxydul weniger Kohlensäure aus, als aus vielen andern kohlensauren Oxyden. Durch Zersetzung der Auflösungen gleicher Atomgewichte von schwefelsaurem Manganoxydul und kohlensaurem Natron wird eine *Verbindung von* fünf Atomen Manganoxydul

mit einem Atom Manganoxydulhydrat am häufigsten gebildet, denn unter elf untersuchten Fällungen enthielten vier ein Verhältniss zwischen Kohlensäure und Manganoxydul, das einer solchen Verbindung entspricht. Wie bei einigen Verbindungen der kohlensauren Magnesia mit dem Magnesiahydrate wird auch bei einigen des kohlensauren Manganoxyduls mit dem Manganoxydulhydrate bei 100° C. eine sehr geringe Menge von Kohlensäure aus der Luft aufgenommen.

Werden die Verbindungen bis zu 150° C. erhitzt, so werden sie nach und nach dunkelbraun, es bleibt dann in ihnen das kohlensaure Manganoxydul noch unverändert, aber das Manganoxydulhydrat wird zu Manganoxydhydrat oxydirt. Bei 200° C. wird auch das kohlensaure Manganoxydul in Manganoxydhydrat verwandelt.

Ueber die Verbindungen der Kohlensäure und des Wassers mit dem Bleioxyd.

Man hat früher den Niederschlag, welchen man aus Auflösungen löslicher Bleioxydsalze vermittelst einfach-kohlensaurer Alkalien erhält, für neutrales kohlensaures Bleioxyd gehalten. Er enthält indessen Wasser, wenn auch nur in geringer Menge, und weniger Kohlensäure als zur vollkommnen Sättigung des Bleioxyds zu einer neutralen Verbindung nothwendig ist. Werden die Auflösungen von gleichen Atomgewichten von salpetersaurem Bleioxyd und von kohlensaurem Natron mit einander vermischt, so erhält man aus concentrirten kalten Auflösungen die Verbindung $6\,\dot{P}b\,\ddot{C} + \dot{P}b\dot{H} + \dot{H}$, welche bei 200° Wasser verliert, aber Kohlensäure aufnimmt. Durch verdünnte kalte Auflösungen entsteht die Verbindung $5\,\dot{P}b\,\ddot{C} + \dot{P}b\,\dot{H}$, welche man auch aus concentrirten heissen Auflösungen erhält; aus verdünnten heissen Auflösungen entsteht dagegen die Verbindung $3\,\dot{P}b\,\ddot{C} + \dot{P}b\,\dot{H}$. — Wird die Auflösung des salpetersauren Bleioxyds mit einem Uebermaass von kohlensaurem Natron gefällt, so enthält der Niederschlag etwas Natron, ist aber wesentlich $2\,\dot{P}b\,\ddot{C} + \dot{P}b\,\dot{H}$, welche Verbindung sich nach den Versuchen von Mulder und Hochstetter auch vorzugsweise bei der Bereitung des Bleiweiss bildet.

VI.

Ueber die von dem Civil-Ingenieur Hrn. Kohn, angestellten Versuche, um den Einfluss oft wiederholter Torsionen auf den Molekularzustand des Schmiedeisens auszumitteln.

(Ueber diesen Gegenstand hat Herr Regierungsrath v. Burg der Kais. österreich. Akademie der Wissenschaften zu Wien folgende Mittheilung gemacht, die wir den Sitzungsberichten der Akademie entnehmen.)

Ich erlaube mir heute nur vorläufig die Aufmerksamkeit der geehrten Classe auf einige Augenblicke für einen Gegenstand in Anspruch zu nehmen, welcher nicht bloss in der Praxis und namentlich im Eisenbahnwesen von der grössten Wichtigkeit ist, sondern zugleich auch geeignet sein dürfte, das Interesse des Naturforschers in hohem Grade zu erregen. Ich meine nämlich die Molekularveränderungen, welche das Schmiedeisen durch eine lang fortgesetzte oder andauernde Vibration in seiner Textur erleidet.

Bekanntlich wurde vor einigen Jahren die unliebsame Entdeckung gemacht, dass geschmiedetes Eisen, z. B. die Achsen der Locomotive, Tender und Eisenbahn-Waggons, wenn sie auch ursprünglich aus dem besten, sehnigen oder langfaserigen Eisen hergestellt, und vor ihrer Verwendung alle damit vorgenommenen Proben bestanden hatten, durch den längeren Gebrauch in sprödes, körniges oder selbst krystallinisches Eisen umgewandelt, und dadurch für gewisse, insbesondere aber für die so eben erwähnten Zwecke ganz untauglich wird. Es konnte daher, da sich diese nachtheilige Veränderung von Aussen durch Nichts bemerkbar machte, nicht fehlen, dass solche Achsenbrüche während der Fahrt auf den Eisenbahnen ganz unversehens und ohne alle besondere Veranlassung vorkamen, und nicht selten mit grösseren oder kleineren Unglücksfällen verbunden waren.

Ich schloss mich damals der von vielen Sachverständigen ausgesprochenen Meinung an, dass diese für die Festigkeit und Haltbarkeit so nachtheilige *Veränderung*, welche im Gefüge und

der Textur des Eisens vorgehe, lediglich nur den forwährenden kleinen Erschütterungen zuzuschreiben sei, welche namentlich auf den Eisenbahnen vorkommen, eine Ansicht, welche durch nachträglich von mehreren Seiten ausgeführte Versuche bestätigt schien. Zugleich glaubte man in dem zeitweiligen Ausglühen und langsamen Erkaltenlassen, dieser in Verwendung stehender Locomotiv- und Wagenachsen, ein Mittel gegen die so gefährlichen Brüche gefunden zu haben, indem man annahm, dass durch einen solchen Glühprocess das bereits zum Theile veränderte Eisen, wieder seine ursprüngliche Textur und Eigenschaft annehmen könne. War diese Voraussetzung gegründet, so konnte es sich nur noch darum handeln, durch ein äusseres Kennzeichen jenen Zeitpunkt zu ermitteln, über welchen hinaus dieses Ausglühen nicht ohne Gefahr verschoben oder versäumt werden dürfte, weil man sonst genöthigt wäre, dasselbe von Zeit zu Zeit nur auf Gerathewohl vorzunehmen.

Da jedoch diese Hypothese der Umänderung des sehnigen Eisens in körniges oder krystallinisches auf kaltem Wege durch blosse mechanische Wirkung, von dem General-Inspectors-Stellvertreter der Kaiser-Ferdinands-Nordbahn im Jahre 1848 (M. s. die Eisenbahnzeitung vom Jahre 1848, S. 121 ff.) angegriffen und geradezu als unhaltbar erklärt wurde, indem er behauptet, dass sowohl die Form an der Bruchstelle als auch die Art der Kraftäusserung beim Brechen selbst, den wesentlichsten Einfluss auf das Aussehen und Gefüge der Bruchfläche habe, dergestalt, dass an einem Eisenstabe von durchaus gleichem Querschnitte, auch wenn das Eisen durchaus gleichförmig und sehnig ist, an jeder beliebigen Stelle ein sehniger oder körniger Bruch hervorgebracht werden kann; so ist es von grosser Wichtigkeit die Versuche hierüber in geeigneter Weise fortzusetzen, um wo möglich über diesen Gegenstand ins Reine zu kommen.

Ich befinde mich nun in der Lage der geehrten Classe die Mittheilung machen zu können, dass der hiesige Ingenieur Herr Carl Kohn so eben mit einer Reihe von solchen Versuchen zu Ende gekommen ist, welche auf diesen höchst wichtigen und interessanten Gegenstand ein neues Licht werfen.

Aus diesen Versuchen scheint nämlich die Thatsache unzweifelhaft hervorzugehen, dass vorzugsweise die Torsion es sei, welche diese mehr erwähnte Molekularveränderung in dem

Schmiedeisen hervorzurufen im Stande ist. Herr Kohn befestigte nämlich Stangen oder Stäbe aus gutem Schmiedeisen von verschiedenen Dimensionen an dem einen Ende auf eine solche Weise, dass das andere etwas abgekröpfte, oder umgebogene Ende an den sogenannten Dreischlag einer im Gange befindlichen Mühle angedrückt, und dadurch gezwungen war die federnde oder oscillirende Bewegung anzunehmen, wodurch sofort der Stab von der Stelle seiner Befestigung oder Einklemmung an bis gegen das abgekröpfte Ende zu, allmälig abnehmende Torsionen erlitt, die sich bei jeder Umdrehung der Mühlspindel oder des Dreischlages drei Mal wiederholten, dabei jedoch nicht über die Elasticitätsgrenze hinaus gingen.

Nachdem nun diese verschiedenen Eisenstäbe und Spindeln von einer Million bis mehr als 20 Millionen solcher kleiner Torsionen ausgehalten hatten, wurden sie in verschiedenen Abständen von der eingeklemmten Stelle, mittelst einer hydraulischen Presse abgedrückt, und die Bruchflächen in den verschiedenen Querschnitten untersucht. Dabei zeigten sich in jenen Querschnitten, in welchen der Natur der Sache nach die Torsion der Fasern am stärksten war, bereits grössere Krystalle, während die weiter davon abstehenden Querschnitte ein mehr oder weniger körniges Gefüge und zum Theile noch die unveränderte sehnige oder faserige Structur des Eisens sehen liessen. Ich werde, da ich heute hierauf nicht vorbereitet war, der verehrten Classe nachträglich mehrere solche Bruchstücke vorlegen und darin diesen allmäligen Uebergang des ursprünglich sehnigen in das krystallinische Eisen, sowohl je nach den verschiedenen Querschnitten ein und derselben Stange, als auch nach der grösseren oder geringeren Anzahl von Torsionen, welche verschiedene Stangen oder Stäbe von einerlei Dimensionen ausgehalten hatten, nachzuweisen die Ehre haben.

Es muss noch bemerkt werden, dass diese Veränderungen im Gefüge oder in der Textur des Eisens nicht etwa den andauernden Prellungen oder kleinen Schlägen, welche damit verbunden waren, oder zum wenigsten nicht diesen allein zugeschrieben werden können, indem bei mehreren dieser Stäbe die Versuche in der Art abgeändert wurden, dass statt des genannten Dreischlages eine excentrische Scheibe angewendet, und dadurch jede Prellung oder *Erschütterung* vermieden wurde; das Resultat

blieb im Wesentlichen dasselbe, und zeigte nur in der Anzahl der hiezu nöthigen Torsionen eine Verschiedenheit, was um so natürlicher ist, als dabei wahrscheinlich auch die Elasticitätsgrenze des Eisens überschritten worden war.

Was schliesslich die weiteren Versuche des Herrn Kohn anbelangt, um das auf diesem Wege erhaltene, körnige oder krystallinische Eisen wieder in haltbares sehniges umzuwandeln, so führten diese zu keinem tröstlichen Resultate, indem es Hrn. Kohn durch gar keinen, unter was immer für einer Temperatur vorgenommenen Glüh- und Abkühlungsprocess, oder durch das Ausschmieden in kleinern Dimensionen gelang, dieses körnige und brüchige Eisen in seinen frühern Zustand zurückzuführen.

Schon aus dieser kurzen Mittheilung dürfte die geehrte Classe mit mir einverstanden sein, dass diese Versuche unter Berücksichtigung aller Umstände und Momente, welche dabei influiren, und zu einer richtigen Erklärung dieser interessanten und wichtigen Erscheinung führen können, fortgesetzt werden sollten, indem es z. B. nicht unmöglich ist, dass durch solche wiederholte Torsionen, welche man inner- und ausserhalb der Elasticitätsgrenze vorzunehmen hätte, eine Aenderung im elektrischen Zustande des Eisens eintritt und dadurch diese Molekularänderung hervorbringt. Ich behalte mir übrigens vor, der geehrten Classe von Zeit zu Zeit über diesen höchst wichtigen Gegenstand zu referiren.

VII.

Ueber die chemische Einwirkung der Kohlensäure auf Eisen bei Gegenwart von Wasser.

Von

Golfier-Besseyre.

(*Annales de chim. et de phys. XXXII,* 428.)

Berzelius führt in seinem Lehrbuche an: „dass das Eisen sich sehr schnell an feuchter Luft oxydire, vorzüglich bei

Gegenwart einer grossen Menge Kohlensäure; dass ferner das Eisen, indem es sich mit Rost bedeckt, nicht allein auf Kosten des Wassers oxydirt werde, sondern noch die Bildung von Ammoniak bewirke, indem der Wasserstoff sich im Augenblicke der Ausscheidung mit dem Stickstoff der Luft verbinde."

In dem *„Cours de Chimie générale"* von Pelouze und Frémy, Bd. II, S. 298, wird gesagt: „Wird das Eisen der feuchten Luft ausgesetzt, so bedeckt es sich mit einer Lage von Eisenoxydhydrat, welches Rost genannt wird; das Metall oxydirt sich mit Schnelligkeit, weil sich ein Element einer Kette bildet, deren negativer Pol das Eisen ist. Das Wasser wird also zersetzt und das Eisen vollständig oxydirt. Die Oxydation des Eisens wird durch die Gegenwart von Kohlensäure beschleunigt."

So viel ich weiss, ist noch nirgends etwas Ausführlicheres über die Art der chemischen Einwirkung der Kohlensäure auf Eisen bei Gegenwart von Wasser bekannt gemacht worden.

Man könnte aus den angeführten Stellen zu dem Schluss geneigt werden, dass die Trennung der Elemente der Luft und des Wassers nur durch die Elektricität bewirkt werde, sei es, weil Ammoniak sich unter diesen Umständen erzeugen kann, oder auch, weil die Gegenwart der Luft wesentlich ist, um diese Einwirkung der Kohlensäure stattfinden zu lassen.

Diese Erklärungen scheinen mir nicht hinreichend klar, nicht hinreichend bewiesen; ich blieb demnach im Zweifel, bis ein ganz zufälliger Umstand mich veranlasste, die Aufsuchung beweisenderer Thatsachen zu unternehmen.

Welter musste nach der Verordnung seines Arztes das Wasser von Bussang als ein eisenhaltiges gebrauchen. Durch die Analyse dieses Wassers konnte er aber keine Spur von Eisen entdecken; er frug mich daher im Anfang des Jahres 1850: 1) ob dieses Wasser wirklich Eisen enthielte; 2) welches die eigentliche Art der Einwirkung der Kohlensäure auf das Eisen bei Gegenwart von Wasser sei?

Das Resultat der hierauf bezüglichen Versuche ist in Folgendem enthalten:

Wird stark mit Kohlensäure gesättigtes Wasser mit Eisendrehspänen in Berührung gebracht, so bildet sich unmittelbar eine Auflösung von kohlensaurem Eisenoxydul, welche vollkommen farblos und durchsichtig ist.

Setzt man diese Auflösung in einem offnen Gefässe dem freien Zutritt der Luft aus, so wird in kurzer Zeit alles Eisen als Eisenoxydhydrat ausgeschieden.

Diess genügt schon, um zu erklären, wie einige Chemiker die Gegenwart des Eisens in Mineralwässern angegeben haben, während andere bei der Analyse derselben Wässer keine Spur davon finden konnten. Es ist in der That wahrscheinlich, dass diese Wässer beim Ausfluss aus der Quelle wirklich eisenhaltig sind; da sie aber nur in einer gewissen Entfernung von der Quelle und nach einem gewissen Verlauf der Zeit in Flaschen gefüllt werden, so mögen diese Umstände zufolge obiger Beobachtung beitragen, das völlige Verschwinden des Eisens zu veranlassen. Sie können eben so erklären, warum ich keine Spur von Eisen bei der Analyse fand, die ich mit mehreren Flaschen Wassers von Bussang anstellte, während Barurl angiebt, dass er bei der Analyse desselben Wassers 16 Milliontheile Eisen gefunden habe.

Einen ähnlichen Fall beobachtete ich an den Quellen von Saint-Alyre und Saint-Nectaire (*Puy de Dome*), wo man eine kleine Speculation mit Gegenständen macht, welche man von den kalkigen Niederschlägen dieser Wässer überziehen lässt; man fühlte aber seit langer Zeit die Nothwendigkeit, dass die Wässer vorher einen kleinen Lauf über Rinnen nehmen müssten, um darin das Eisenoxydhydrat abzusetzen, welches ohne diese Vorsicht die Produkte färben würde.

Eine nothwendige Folge dieser ersten Thatsache ist, dass das kohlensaure Eisenoxydul als Heilmittel nur dann in Auflösung verabreicht werden kann, wenn ein grosser Ueberschuss von Kohlensäure zugegen ist.

Was die Frage betrifft, wie die Kohlensäure auf das Eisen bei Gegenwart von Wasser wirkt, so ist das Resultat meiner Versuche noch deutlicher.

Ich werde zuerst den Apparat, dessen ich mich bediente, beschreiben. Ich machte mir eine ununterbrochne Quelle von Kohlensäure mittelst eines grossen Becherglases, an welches unter luftdichten Schluss ein grosser Vorstoss angefügt wurde, dessen kleine Oeffnung von unten durch ein kupfernes Diaphragma geht, welches von drei Kupferdrähten gestützt und mit grossen Stücken weissen Marmors belegt wird. Der Verschluss wurde

durch eine Gasleitungsröhre bewirkt, an welcher durch einen Hahn die Entwickelung geregelt werden kann. In einem Zwischengefäss, welches eine alkalihaltige Lösung enthält, wird die Kohlensäure gewaschen, und geht von da durch eine Röhre bis fast auf den Boden einer mit Eisenspähnen angefüllten Flasche.

Diese Flasche kann durch eine S förmige Röhre mit luftfreiem Wasser gefüllt werden, und ist noch ausserdem mit einer Röhre versehen, welche die Gase aufnimmt, und einem Heber, an dessen unterem Ende ein Hahn befindlich ist, durch welchen man das eisenhaltige Wasser bequem ablassen kann.

Ich beginne die Operation, indem ich schwache Schwefelsäure in den Vorstoss giesse, bis deutlich die Zersetzung des Marmors beginnt. Alsdann schliesse ich den Hahn; hört die Entwickelung von Kohlensäure auf und hat die schon erzeugte Flüssigkeit so weit als möglich in den Verstoss gehoben, so füge ich noch Säure bis zu einer Höhe von ungefähr 50 Centimeter hinzu. Ich öffne dann langsam den Hahn, um alle in dem Apparate enthaltene Luft durch die Kohlensäure vertreiben zu lassen; darauf schliesse ich, ohne die Entwickelung zu unterbrechen, den Hahn des Hebers, und giesse in die S förmige Röhre luftfreies Wasser, bis die Flasche mit den Eisenspähnen ganz davon gefüllt ist. Alsdann vermindere ich den Kohlensäurestrom, und mässige ihn so, dass in der Sekunde eine Blase kommt. Der so eingerichtete Apparat thut lange Zeit allein seine Verrichtungen mit der grössten Regelmässigkeit.

Hierbei geschieht nun Folgendes: Das Wasser wird viel heller, und nach Verlauf einer gewissen Zeit, bemerkt man, dass die Eisenspiralen sich mit Gasblasen bekleiden, welche, anfangs sehr klein, nach und nach grösser werden und sich endlich losreissen. Diese Blasen sind keineswegs Kohlensäure; denn wenn man den Ueberschuss derselben sorgfältig in einem mit wässerigem Ammoniak gefüllten Gefässe aufhängt, so wird der Ueberschuss der Kohlensäure absorbirt, und zurück bleibt reines Wasserstoffgas.

Ich glaube nun bestätigen zu können, dass die Kohlensäure bei Gegenwart von Eisen und Wasser die Zersetzung des letzteren veranlasst, und zur Bildung eines Eisenoxydulsalzes Gelegenheit giebt, *welches im Wasser gelöst bleibt*, so lange ein

Ueberschuss von Kohlensäure zugegen und die Berührung mit der Luft verhindert ist. Es scheidet sich aber in Gestalt eines weissen Niederschlages aus, sobald man den Ueberschuss der Kohlensäure ohne Luftzutritt verjagt; arbeitet man mit offnem Gefässe, so geht dieses in ein Gemenge von Eisencarbonat und Eisenoxyd über.

Ich glaube, dass sich hieraus die Bildung gewisser Ablagerungen von Spatheisensteinen erklären lässt. Ich selbst habe einige Versuche angestellt, um die Krystallisation der obengenannten Ablagerung zu bewirken.

Die Reaction lässt sich übrigens durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$Fe + CO_2 + HO = FeO\,CO_2 + H.$$

VIII.

Ueber die Uroxansäure, ein Zersetzungsproduct der Harnsäure.

Vom

Professor Dr. *Städeler.*

(Aus den Nachrichten der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen.)

Wird eine Lösung von Harnsäure in überschüssiger, ziemlich concentrirter Kalilauge anhaltend bis nahe zum Sieden erhitzt, so giebt sich durch fortwährende geringe Ammoniakentwicklung eine Zersetzung derselben zu erkennen; aber selbst nach geraumer Zeit lässt sich noch eine ansehnliche Menge von Harnsäure in der Lösung nachweisen. Ueberlässt man dieselbe der Einwirkung der Luft, so scheidet sich, durch Anziehung von Kohlensäure, bald saures harnsaures Kali als weisses Pulver ab, und später bilden sich tafelförmige glänzende Krystalle, die immer mehr zunehmen, während das harnsaure Salz vollständig wieder verschwindet.

Diese Krystalle sind das Kalisalz einer neuen Säure, die der Verfasser wegen nicht zu verkennender Analogie mit der Uroxansäure Uroxansäure nennt.

Die Mutterlauge enthält ausser etwa uroxansaurem Kali das Kalisalz einer andern in Wasser wenig löslichen stickstoffhaltigen Säure, die sich auf Zusatz von Schwefelsäure als weisses Krystallpulver abscheidet, und sich ebenso wie die Harnsäure, unter Gasentwicklung in Salpetersäure auflöst. Sie unterscheidet sich aber davon sowohl durch ihre Löslichkeit in Ammoniak, als auch dadurch, dass die Lösung in Salpetersäure weder beim Abdampfen noch beim Uebergiessen des Rückstandes mit kohlensaurem Ammoniak die für die Harnsäure charakteristische rothe Färbung giebt. Eine genauere Untersuchung dieser interessanten Verbindung war wegen zu geringer Ausbeute und ausserordentlich leichter Zersetzbarkeit für jetzt unmöglich. — Ausser den genannten Säuren konnten in der Mutterlauge noch Oxalsäure, Ameisensäure, Lantanursäure und Harnstoff nachgewiesen werden, die aber, wie sich aus einer Vergleichung der Formeln für die Harnsäure und die Uroxansäure ergiebt, sämmtlich als secundäre Zersetzungsproducte zu betrachten sind.

Beim Vermischen einer mässig concentrirten Lösung von uroxansaurem Kali mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure scheidet sich die Uroxansäure in kleinen weissen mikroskopischen Krystallen ab, deren Analyse zu der Formel $2\dot{H}O+C_{10}H_7N_3O_{12}$ führte. Sie entsteht mithin aus der Harnsäure durch Assimilation von 8 At. Wasser und Verlust von 1 At. Ammoniak: $2\dot{H}O+C_{10}H_2N_3O + 8\dot{H}O = 2\dot{H}O+C_{10}H_7N_3O_{12} + NH_3$.

Sie löst sich wenig in kaltem Wasser; bei Siedhitze wird sie in reichlicher Menge, aber unter Zersetzung und Kohlensäureentwicklung aufgenommen. In Alkohol ist sie ganz unlöslich. Wird die im luftleeren Raume getrocknete Säure in einem Glasrohr etwas über 100° erhitzt, so bildet sich ein Anflug von Wasser und es entwickelt sich Kohlensäure. Beim stärkeren Erhitzen schmilzt sie zu einem braunen Liquidum, entwickelt Ammoniak, giebt darauf ein ölförmiges, beim Erkalten erstarrendes Destillat, und wie es scheint, auch Cyanammonium, und es hinterbleibt endlich ein geringer kohliger Rückstand.

Starke Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht auf die Säure ein, beim Erhitzen löst sie sich ohne Gasentwicklung langsam auf, und beim Erkalten entstehen wohl ausgebildete, verhältnissmässig grosse Krystalle, die ein Oxydationsprodukt der Säure

zu sein scheinen. Die zur Trockne verdampfte Lösung hinterlässt einen weissen Rückstand, der seine Farbe beim Uebergiessen mit kohlensaurem Ammoniak nicht verändert.

Man könnte die Uroxansäure als eine Verbindung des Amids der Ameisensäure mit Oxaminsäure ($2\dot{H}O, C_2O_3. C_2O_2, \dot{N}H_2 + C_2HO_2, \dot{N}H_2$) betrachten, wodurch das Auftreten der Ameisensäure und Oxalsäure in der Mutterlauge von dem Kalisalz leicht zu erklären wäre. Mit 6 At. Wasser würde sich die Uroxansäure gerade auf verwandeln in 4 At. Oxalsäure, 1 At. Ameisensäure und 3 At. Ammoniak.

Von der Alloxansäure unterscheidet sie sich in der Zusammensetzung dadurch, dass sie die Elemente von 1 At. ameisensaurem Ammoniumoxyd mehr enthält ($[2\dot{H}O + C_{10}H_7N_3O_{12}] = [2\dot{H}O + C_8H_2N_2O_8] + \dot{N}H_4O, C_2HO_3$), und gleich wie beim Erhitzen der wässerigen Alloxansäure-Lösung eine Zersetzung unter Kohlensäureentwicklung eintritt, so beobachtet man auch, wie schon angeführt, beim Kochen der Uroxansäure-Lösung eine ganz gleiche Erscheinung. Wegen Mangel an Material war es dem Verfasser unmöglich diese Zersetzung weiter zu verfolgen; er fand aber, dass die trockene Uroxansäure, wenn sie anhaltend einer Temperatur von 100 — 130° ausgesetzt wird, 2 At. Wasser und 2 At. Kohlensäure verliert, und es wird daraus wahrscheinlich, dass die Verwandlung der Uroxansäure beim Kochen der Lösung einfach darin besteht, dass dieselbe nur die Elemente von 2 At. Kohlensäure, nicht aber das basische Wasser verliert, wodurch eine neue Säure entstehen würde, deren Zusammensetzung durch die Formel $2\dot{H}O + C_8H_7N_3O_8$ ausgedrückt werden müsste.

Da in der Mutterlauge vom uroxansauren Kali auch Harnstoff und Lantanursäure gefunden wurden, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass durch Einwirkung von Kali auf das uroxansaure Salz eine theilweise Spaltung der Uroxansäure in ameisensaures Ammoniumoxyd und Alloxansäure eingetreten ist, und dass diese letztere die bekannten Verwandlungen in Mesoxalsäure und Harnstoff und in Lantanursäure und Kohlensäure erfahren hat.

Die Uroxansäure ist eine zweibasische Säure, und bildet mit Basen sehr gut krystallisirende Salze. Es wurden die Verbindungen mit Kali, Bleioxyd, Ammoniak, Baryt, Kalk und Sil-

beroxyd dargestellt und die Zusammensetzung der beiden ersteren durch die Analyse ausgemittelt. Das Silbersalz, durch doppelte Zersetzung von uroxansaurem Kali mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten, bildet einen flockigen, bald schwer und körnig werdenden Niederschlag, der sich rasch am Sonnenlicht färbt und beim Erhitzen mit der Flüssigkeit unter Reduction von Silber zersetzt wird.

Das *uroxansaure Kali* $2KO+C_{10}H_7N_3O_{12}+6$ aq., auf die angegebene Weise bereitet, schiesst in grossen, oft halbzölligen geschobenen vierseitigen Tafeln mit abgestumpften Ecken an. Die spitzen Winkel betragen nach einer approximativen Bestimmung 83°, die stumpfen 97°. Es hat einen starken Perlmutterglanz, löst sich ziemlich leicht in kaltem, sehr reichlich in heissem Wasser und nicht in Alkohol. Die wässerige Lösung reagirt neutral und wird beim Kochen nicht zersetzt. Bei 100° verliert das Salz rasch 5 At. von seinem Krystallwasser und wird milchweiss; das sechste Atom wird, ebenso wie beim alloxansauren Kali, mit grosser Hartnäckigkeit zurückgehalten und entweicht erst bei sehr anhaltendem Erhitzen.

Uroxansaures Bleioxyd, $2PbO+C_{10}H_7N_3O_{12}+$ aq., scheidet sich in zarten atlasglänzenden Schuppen ab, wenn die Lösung des Kalisalzes mit einer Lösung von salpetersaurem Bleioxyd bis zur schwachsauren Reaction vermischt wird. Es ist ganz unlösslich in Wasser und verliert sein Krystallwasser bei 100°.

Durch die ausgezeichnete Untersuchung von Wöhler und Liebig über die Verwandlungen der Harnsäure ist dieselbe zu der Stammverbindung einer grossen Reihe der interessantesten Producte geworden, und es ist kein zweiter Körper auf dem Gebiete der organischen Chemie bekannt, der sich mit gleicher Leichtigkeit und in so vielfachen Verhältnissen zu neuen Verbindungen umsetzt. Man muss daraus auf eine sehr complicirte Zusammensetzung der Harnsäure schliessen, und das Entstehen von Alloxan und Harnstoff bei der Oxydation derselben beweist unzweideutig, dass die ganze Menge des Stickstoffs nicht auf gleiche Weise mit den übrigen Elementen in der Harnsäure verbunden sein kann. Zwei Aequivalente Stickstoff, welche bei dieser Zersetzung in *den Harnstoff* übergehen, befinden sich

offenbar in einer andern Atomgruppe als die beiden übrigen, welche im Alloxan zurückbleiben.

Aus der Existenz der Uroxansäure geht ferner hervor, dass auch die bei der Bildung des Alloxans als Harnstoff austretenden Stickstoff-Aequivalente nicht eine gleiche Bedeutung in der Harnsäure haben können, und der Verfasser glaubt schon jetzt die Ansicht aussprechen zu dürfen, dass die Atomgruppe, aus welcher der Harnstoff entsteht, das Amid der Cyansäure ($C_2\ddot{N}$, $\ddot{N}H_2$) darstellt, welches sich mit 2 At. Wasser verbinden und dann entweder in der Form von Harnstoff austreten oder bei Gegenwart starker Basen in Cyansäure und Ammoniak zerfallen kann. Bei der Bildung der Uroxansäure würde der letztere Fall eingetreten sein und die Cyansäure vielleicht unter Umsetzung der Atome, sich mit den noch übrigen Elementen der Harnsäure verbunden haben.

Man darf erwarten, dass eine sorgfältige Vergleichung der Oxydationsprodukte der Uroxansäure mit denen der Harnsäure dahin führen wird, auch über die Gruppirung der übrigen Atome in der letzteren Säure Aufschluss zu erhalten, und der Verfasser bedauert deshalb um so mehr, seine Untersuchung nicht schon jetzt in dieser Hinricht vervollständigen zu können, da alle Versuche, die Uroxansäure in kürzerer Zeit und in grosser Menge horvorzubringen, erfolglos geblieben sind.

IX.

Ueber die Producte der trocknen Destillation thierischer Substanzen.

Von

Dr. Thomas Anderson.

(Aus den *Transactions of the royal society of Edinburgh* vom Verfasser mitgetheilt.)

(Im Auszuge.)

Nachstehende Abhandlung ist die Fortsetzung einer Arbeit, deren ersten Theil ich bereits im Jahre 1848 veröffentlicht

habe*). In der erwähnten Abhandlung machte ich die Auffindung des *Picolins* bekannt, einer Base, die ich schon früher im Steinkohlentheer aufgefunden hatte**), so wie die Entdeckung einer neuen Base, die ich mit dem Namen *Petinin* bezeichnet habe. Ich erwähnte ferner die Existenz anderer Basen im Knochenöl und gab an, dass die Untersuchung derselben noch nicht zur Veröffentlichung reif sei. Die vorliegende Abhandlung enthält nun die Resultate meiner neuen Untersuchungen über die im Knochenöle enthaltenen neuen Basen.

Ich wendete zu meinen Versuchen 250 Gallonen rohes Knochenöl an. Der vorläufige Reinigungsprocess desselben bestand darin, dass das Oel aus einer eisernen Retorte destillirt wurde, die mit einem guten Kühlapparat versehen war. Die zuerst übergehenden zwanzig Gallonen wurden für sich aufgefangen; sie bestanden aus ungefähr gleichen Volumen eines sehr flüchtigen Oeles und aus Wasser, das Schwefelammonium, Cyanammonium, kohlensaures Ammoniak und kleine Mengen der flüchtigen Basen aufgelöst enthielt. Das nach dieser Fraction übergehende Oel wurde in verschiedenen Portionen aufgefangen.

Die vorherige Behandlung dieses Oeles war der früher angewendeten ähnlich, mit dem Unterschiede aber, dass die früher weggegossene wässerige Flüssigkeit, zur Gewinnung der Basen angewendet wurde, die darin neben dem Ammoniak enthalten waren.

Zu diesem Behufe wurde die wässerige Flüssigkeit von dem Oele getrennt und zu der ersteren verdünnte Schwefelsäure gesetzt, wodurch Kohlensäure, Cyanwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoff unter Aufbrausen entweichen; die sauer reagirende Flüssigkeit wurde unter bisweiligem Zusatz von Wasser längere Zeit gekocht, sodann mit überschüssigem Kali versetzt und destillirt. Das Destillat riecht stark ammoniakalisch und faulig. Wenn man dasselbe mit Stückchen von Aetzkali versetzt, so entwickelt sich Ammoniak und auf der Oberfläche der Kalilösung scheidet sich eine kleine Menge der sehr flüchtigen Basen aus,

*) Dies. Journ. XLV, 153.
**) Dies. Journ. XL, 124.

welche von der darunter befindlichen Kalilösung getrennt werden. Das Oel wurde auf ähnliche Weise behandelt; da ich nun die flüchtigeren Producte wünschte, so wendete ich nur die erste Hälfte des Oeles an. Es wurde mit verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht und zwei bis drei Tage lang unter bisweiligem Umrühren zusammen gelassen. Nachdem eine gewisse Quantität Wasser zugesetzt worden war, wurde die Lösung der Basen von dem Oele getrennt. Zu dieser Flüssigkeit wurde Säure im Ueberschusse zugesetzt, und dieselbe sodann gekocht, um das Pyrrhol von Runge (vergl. d. Journ. LV. p. 158.) auszutreiben. Es entwickelte sich ein starker stechender Geruch; als die Flüssigkeit zu sieden anfing, und die Dämpfe die characteristische Pyrrholreaction in hohem Grade zeigten, wurde der Kochapparat mit einem Kühler verbunden, um die Substanz, die bei der letzten Untersuchung unbeachtet geblieben war, zu gewinnen. Die übergegangene Flüssigkeit enthielt eine kleine Menge Oel, das im Augenblicke der Destillation vollkommen farblos war, bald aber eine röthliche Farbe annahm und nach Verlauf von einigen Tagen vollkommen schwarz wurde. Der grösste Theil dieses Oeles ging mit der ersten Portion Wasser über. Das Destillat war ein Gemenge von einem in Säuren unlöslichen Oele, das mechanisch in der Flüssigkeit befindlich war, mit einer Reihe von sehr merkwürdigen Basen, die unter einander in Beziehung stehen, und später unter dem Namen die *Pyrrholbasen* abgehandelt werden sollen.

Nachdem diese Substanzen gänzlich überdestillirt waren, wurde die zurückbleibende Flüssigkeit abgekühlt, mit überschüssigem Kalk versetzt und von Neuem destillirt, um die mit der Schwefelsäure verbundenen Basen zu erhalten. Von dem Destillat wurden die Basen durch Aetzkali getrennt. Die Kaliflüssigkeit enthielt ausser Ammoniak andere gasförmige Basen, und die flüchtigeren Basen, welche durch weiteren Zusatz von Kali getrennt wurden. Die Flüssigkeit wurde darauf aus Glasretorten destillirt, und das Product in drei verschiedenen Vorlagen aufgefangen; die erste Vorlage stand in kaltem Wasser, die zweite in einem Frostgemisch, die dritte enthielt Chlorwasserstoffsäure, um die gasförmigen Basen zu condensiren. Die erste Vorlage enthielt in einer kleinen Menge Wasser gelöste Basen, die *zweite* enthielt nur ein oder zwei Tropfen Flüssigkeit; in der

dritten aber war die Chlorwasserstoffsäure bald gesättigt und musste während der Destillation mehrmals erneuert werden.

Die chlorwasserstoffsaure Lösung enthielt reichliche Mengen von Salmiak, so wie eine kleine Quantität einer andern Base. Nachdem der grösste Theil des Salmiaks durch Auskrystallisiren entfernt worden war, blieb eine dunkelbraune Mutterlauge zurück, die durch Abdampfen im Wasserbade nicht zum Krystallisiren zu bringen war; beim Erkalten aber zu einer blättrig krystallinischen Masse erstarrte, die an der feuchten Luft zerfloss. Diese Krystallmasse enthielt nur Spuren von Salmiak; um sie von dem letzteren zu trennen, wurde die Flüssigkeit im Wasserbade vollständig bis zur Trockne verdampft und in der möglich kleinsten Menge absoluten Alkohol gelöst. Die filtrirte Flüssigkeit setzte beim Erkalten einige tafelförmige Krystalle, die mit etwas Salmiak gemischt waren, ab; die von denselben abfiltrirte Flüssigkeit erstarrte, nachdem sie mit Thierkohle behandelt und sodann filtrirt worden war, beim Erkalten zu einer blätterig krystallinischen Masse. Die Eigenschaften der salzsauren Verbindung und die Analyse des Platindoppelsalzes zeigten, dass die Base *Methylamin* C_2H_5N war.

Die öligen Basen, welche aus ihrer wässerigen Lösung durch Aetzkali abgeschieden worden waren, wurden in eine mit einem Thermometer versehene Retorte gebracht, mit welcher eine in Eis stehende Vorlage verbunden war; mit der letzteren stand ein Uförmig gebogenes, in einer Frostmischung befindliches Rohr in Verbindung, das wiederum mit einer Wasserflasche in Verbindung stand, um alle gasförmigen Producte zu condensiren. Bei 65° fingen an Tropfen in dem Halse der Retorte sich zu verdichten und die Flüssigkeit gerieth ins Sieden. Bei 100° wurde die Vorlage gewechselt, um die oberhalb dieser Temperatur übergehende Flüssigkeit in Vorlagen aufzufangen, die von 10 — 10° gewechselt wurden. Durch fractionirte Destillation gelang es, eine Flüssigkeit von constantem Siedepunkte zu erhalten; die unter 65° siedende Flüssigkeit wurde in Wasser gelöst, mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt und im Wasserbade zur Trockne verdampft. Der krystallinische Rückstand wurde in Wasser gelöst und die Lösung mit Platinchlorid versetzt; das sich absetzende gelbe Salz wurde in heissem Wasser gelöst. Aus der Lösung setzten sich goldgelbe Krystall-

schuppen ab. Die Analyse desselben führte zu der Formel C_6H_9N, ClH, $PtCl_2$. Die Base C_6H_9N ist aber dieselbe, die ich durch die Einwirkung der Alkalien auf Codein erhalten und *Metacetamin* genannt habe, jetzt aber *Propylamin* nennen werde. Die Menge des erhaltenen Propylamins war zu gering, um seine Eigenschaften oder die einiger seiner Verbindungen untersuchen zu können. Es ist übrigens eine farblose Flüssigkeit, mit stechendem Geruch, der an Petinin erinnert, sich aber mehr dem Ammoniak nähert.

Das zwischen dem Methylamin und dem Propylamin liegende *Aethylamin* schien auch vorhanden zu sein, obgleich es nicht isolirt dargestellt werden konnte.

Das Vorkommen der erwähnten Base bot hinreichenden Grund zur Feststellung der Constitution des *Petinin* dar. In meiner ersten Arbeit gab ich demselben die Formel $C_8H_{10}N$*), Jetzt kann es keinem Zweifel mehr unterliegen, dass die wahre Formel dieser Base $C_8H_{11}N$ ist. Dieser Formel zufolge ist das Petinin *Butylamin* und die der Buttersäure entsprechende Base**).

Ich habe demnach unter den Producten der trocknen Destillation thierischer Substanzen, die vier ersten Glieder der homologen Reihe der flüchtigen Basen aufgefunden, Ich habe Grund anzunehmen, dass die Reihe der vorhandenen Basen mit dem Petinin nicht endigt und dass wahrscheinlich noch Valeramin und Caprylamin vorhanden sind.

Bei der Trennung der Basen, die über 120° sieden, stiess ich auf grosse Schwierigkeiten. Am geeignetsten fand ich die Methode der fractionirten Destillation. Aus den früheren Untersuchungen war mir bekannt, dass die zwischen 132—137° siedende Flüssigkeit *Picolin* war; bei der jetzigen fand ich zwei Basen, welche derselben homologen Reihe wie das Picolin angehören.

Pyridin.

Die eine dieser beiden Basen, die ich mit dem Namen *Pyridin* bezeichne, siedet ungefähr bei 120°; ihr Geruch ist dem des Picolins ähnlich, aber stärker und stechender. Sie ist vollkommen durchsichtig und farblos und färbt sich an der Luft nicht. Sie löst sich im Wasser in jedem Verhältnisse; sie ist

*) D. Journ. XLV. p. 161.

**) Vergl. Hofmann; d. Journ. XLVIII. p. 243.

ferner leicht löslich in fetten und ätherischen Oelen. Sie löst sich in Säuren unter bedeutender Wärmeentwickelung und Bildung sehr löslicher Salze. Auf Zusatz von Platinchlorid zu der Lösung des salzsauren Salzes scheidet sich das Platindoppelsalz krystallinisch aus; es ist ziemlich löslich in siedendem Wasser und Alkohol, ganz unlöslich in Aether. Durch langes Sieden in Wasser wird das Platindoppelsalz zersetzt. Es wurden zwei Analysen dieser Verbindung ausgeführt; die eine mit dem einfach aus dem salzsauren Salze erhaltenen Niederschlage, die andere mit demselben Niederschlage, der in heissem Wasser aufgelöst worden war, so aber, dass ein grosser Theil desselben ungelöst zurückblieb.

I. { 8,234 Gran Platindoppelsalz gaben
   { 6,486 „ Kohlensäure
   { 1,705 „ Wasser.

II. { 5,396 Gran Platindoppelsalz gaben
    { 4,015 „ Kohlensäure
    { 1,091 „ Wasser.

8,138 Gran Platindoppelsalz gaben 2,792 Gran Platin.
4,956 „ „ „ 1,703 „ „

	Versuch.		Theorie.		
Kohlenstoff	21,48	20,29	21,03	C_{10}	60
Wasserstoff	2,30	2,24	2,10	H_6	6
Stickstoff	—		4,93	N_2	14
Chlor	—		37,34	Cl	106,5
Platin	34,30	34,56	34,60	Pt	98,7
			100,00		285,2.

Die Formel $C_{10}H_5N$, ClH, $PtCl_2$ stimmt vollkommen mit diesen Analysen überein.

Lutidin.

In der bei 155° siedenden Portion fand ich eine Base, welche genau die Zusammensetzung des Toluidins hat; ich bezeichnete dieselbe mit dem Namen *Lutidin*.

Wenn bei der Destillation der gemischten Basen die Temperatur bis 152—155° steigt, so erhält man die Base hinlänglich rein, wenn man das bei dieser Temperatur Uebergehende für sich auffängt. Sie ist in Wasser wenig löslich; wenn man sie tropfenweise in *eine kleine Menge* Wasser fallen lässt, so

schwimmt sie auf dessen Oberfläche und nur beim Schütteln löst sich ein Theil der Base auf. Sie zeigt die merkwürdige Eigenschaft, dass sie sich sogleich aus der Lösung in Gestalt einer Oelschicht abscheidet, wenn man dieselbe gelind erwärmt; beim Sinken der Temperatur löst sie sich wieder auf. Ihr Geruch ist weniger stechend und mehr aromatisch, als der des Picolins und zeigt eine mehr ölige Beschaffenheit. Sie vereinigt sich mit den Säuren zu Salzen, welche im hohen Grade löslich sind.

Analysen eines Productes, dessen Siedepunkt ungefähr bei 155° war, gaben folgende Resultate:

I. 3,840 Gran der Base, die zwischen 155—157° siedete, gaben
11,007 „ Kohlensäure
3,060 „ Wasser.

II. 4,012 Gran der Base, die zwischen 157—159° siedete, gaben
11,516 „ Kohlensäure
3,160 „ Wasser.

III. 4,319 Gran der Base, die zwischen 157,5—159° siedete, gaben
12,430 „ Kohlensäure
3,576 „ Wasser.

IV. 4,430 Gran der Base, die zwischen 159 und 161° siedete, gaben
12,812 „ Kohlensäure
3,305 „ Wasser.

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	78,17	78,28	78,48	78,87
Wasserstoff	8,85	8,75	9,10	8,54
Stickstoff	12,98	12,97	12,42	12,59
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Diese Resultate stimmen vollständig mit der Formel

$$C_{14}H_9N$$

überein, denn:

	Im Mittel.	Theorie.		
Kohlenstoff	78,45	78,50	C_{14}	84
Wasserstoff	8,41	8,41	H_9	9
Stickstoff	12,54	13,09	N	14
	100,00	100,00		107.

Ungeachtet der Uebereinstimmung der Resultate dieser Analysen enthält diese Substanz merkliche Mengen von Picolin, dessen Gegenwart aus der Analyse des Platinsalzes hervorging. Wenn z. B. ein Theil dieser Producte mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt und sodann Platinchlorid hinzugesetzt wurde, so setzten sich feine prismatische Krystalle ab, welche nach dem Resultate zahlreicher Analysen 32,8 p. C. Platin enthielten, welche Menge genau im Picolinsalze enthalten ist. Beim Adampfen der Mutterlauge setzten sich Krystalle mit 32,5—32,0 p. C. Platingehalt ab, welche augenscheinlich Gemenge von Picolin- mit Lutidinsalzen waren. Wenn die letzte Mutterlauge nach dem Abdampfen auf ein kleines Volumen mit Alkohol und Aether versetzt wurde, so schied sich ein Salz aus, das von dem Picolinsalz durchaus verschieden war, und in glänzenden Tafeln krystallisirte. Die Analyse zeigte, dass es die Zusammensetzung des Lutidinsalzes habe.

Das Platinsalz krystallisirt aus seiner Lösung in viereckigen Tafeln, die zuweilen ausgebildet, zuweilen verworren und unregelmässig sind. Es löst sich leicht in kaltem Wasser, leichter in siedendem und scheint auch in überschüssiger Salzsäure leicht löslich zu sein. Zahlreiche Analysen gaben in Procenten folgende Resultate:

	I.		II.		III.	IV.	V.
Kohlenstoff	26,41	—	—	—	26,30	—	—
Wasserstoff	3,33	—	—	—	3,16	—	—
Platin	31,51	31,67	31,50	31,52	31,55	31,45	31,35.

Diese Analysen stimmen vollkommen mit der Formel

$$C_{14}H_9N, ClH, PtCl_2$$

überein, welche erfordert:

	Im Mittel.	Theorie.		
Kohlenstoff	26,35	26,81	C_{14}	84
Wasserstoff	3,23	3,19	H_{10}	10
Stickstoff	—	4,49	N	14
Chlor	—	34,00	Cl_3	106,5
Platin	31,50	31,51	Pt	98,7
		100,00		313,2.

Lutidin-Quecksilberchlorid. Ich glaubte, dass die Darstellung dieser Verbindung ein Mittel zur Reindarstellung der Base abgeben würde; ich fand aber bald, dass dies nicht möglich sei, da wie es *scheint eine* jede Base, eben so wie das

Anilin im Stande ist, verschiedene Verbindungen mit dem Quecksilberchlorid einzugehen. Wenn eine alkoholische Lösung von Quecksilberchlorid zu einer alkoholischen Lösung von Lutidin gebracht wird, so entsteht ein körniger weisser Niederschlag. Dieses Salz löst sich in siedendem Wasser, zersetzt sich dabei zum Theil; löst sich in Alkohol und setzt sich beim Erkalten der Lösung unverändert wieder ab. Die Analyse stimmte vollkommen mit der Formel

$$2HgCl + C_{14}H_9N$$

überein.

Aus dem Vorstehenden folgt, dass Dippel's Oel zwei Reihen von Basen enthält, die eine derselben ist homolog mit dem Ammoniak, die andere Reihe ist eine eigenthümliche und ebenfalls homologe, welche durch die Isomerie mit der Anilinreihe ausgezeichnet ist:

Pyridin	$C_{10}H_5N$	
Picolin	$C_{12}H_7N$	Anilin
Lutidin	$C_{14}H_9N$	Toluidin.

Sehr wahrscheinlich ist es, dass die Reihe der in Dippel's Oele vorkommenden Basen hier noch nicht aufhört. Es ist unmöglich, bei dem jetzigen Standpunkte der Untersuchung irgend eine Meinung in Bezug auf die Constitution und die Beziehungen zwischen diesen beiden Reihen von Basen, die ich *isohomologe* nennen möchte, auszusprechen. Am wahrscheinlichsten aber scheint es anzunehmen, dass die beiden neuen Basen Imid- oder Nitrilbasen sind.

Pyrrholbasen.

Ich habe im Eingange dieser Abhandlung eine Reihe von Basen erwähnt, welchen ich den vorläufigen Namen der ***Pyrrholbasen*** gegeben habe. Sie werden in Form eines Oeles erhalten, das im Augenblicke der Destillation durchsichtig und farblos ist, bald aber eine röthliche, dann eine rothbraune und endlich eine schwarze Farbe annimmt. Diese Flüssigkeit giebt mit Salzsäure und einem Holzspan die purpurrothe Färbung, welche Runge für das Pyrrhol characteristisch hält*). Ich fand bald, dass das erhaltene Product ein Gemenge verschiedener Basen sei; alle bei der fractionirten Destillation erhaltenen Oele waren

*) *Vergl.* Wagner, dies. Journ. XLI, 95.

Basen von eigenthümlichem unangenehmen Geruche, ganz verschieden aber von dem der Picolinbasen; beim Stehen an der Luft nehmen sie alle Färbung an; sie lösen sich leicht in einer kleinen Menge Chlorwasserstoffsäure und geben mit Platinchlorid einen Niederschlag, der zuerst gelb aussieht, sich aber schnell in eine schwarze Substanz umwandelt. Beim Auflösen in überschüssiger Säure und längerem Erhitzen, zeigt sie ein merkwürdiges Verhalten; in der Lösung erzeugen sich nämlich bei einer gewissen Temperatur weissröthliche Flocken in so reichlicher Menge, dass wenn die Lösung nicht zu sehr verdünnt ist, sie vollkommen fest wird. Dieselbe Veränderung findet, obgleich weit langsamer, auch in der Kälte statt; die abgesetzte Substanz ist blass orangegelb, wird aber beim Sieden oder an der Luft dunkler. Wenn dieser Körper auf einem Filter gesammelt, gewaschen und getrocknet wird, so bildet er eine röthlich braune, aber leichte und poröse Masse, die sich in Wasser, Säuren und Alkalien nicht löst, im Alkohol aber auflöslich ist; die Lösung hinterlässt beim Abdampfen eine dunkle harzähnliche Masse.

Wenn die von der festen Substanz abfiltrirte saure Flüssigkeit mit Alkali übersättigt wird, so entwickelt sich der Geruch der Basen der Picolinreihe. Ich glaube deshalb, dass die Pyrrholbasen Verbindungen sind, welche durch Paarung der Basen der Picolinreihe mit der erwähnten rothen Substanz entstehen.

Was die *nicht basischen* Bestandtheile des Knochenöles anbelangt, so fand ich, dass der am meisten flüchtige Theil nach Zinins Verfahren die Reaction auf Anilin giebt, was auf die Gegenwart von Benzol deutet. Wahrscheinlich sind auch mit dem Benzol homologe Kohlenwasserstoffe vorhanden. Wenn man das Oel längere Zeit hindurch mit Kali kocht, so entwickelt sich Ammoniak und nach dem Uebersättigen der Kalilösung mit verdünnter Schwefelsäure, der Geruch nach Buttersäure oder einer ähnlichen Säure; daraus lässt sich der Schluss ziehen, dass in dem Knochenöle die *Nitrile* dieser Säuren enthalten sind.

X.

Ueber die Zusammensetzung des Ricinolamids und über die Bildung des Caprylalkohols.

Von

J. Bouis.

(Auszug vom Verfasser.)

(*Compt. rend. XXXIII*, 141.)

Das Ricinusöl ist zuerst von Bussy und Lecanu, und dann von vielen andern Chemikern untersucht worden. Dennoch lässt sein Studium vieles zu wünschen übrig.

Die Untersuchungen dieses Körpers, welche ich im Jahre 1845 im Laboratorium von Dumas begann und dann in dem von Peligot fortsetzte, haben mir Resultate geliefert, welche ich zufolge der Arbeiten von Bussy, Tilley, Williamson, Svanberg und Kolmodin, Saalmüller, Playfair nicht nöthig habe mitzutheilen. Ich habe mir vorgenommen, sie in einer vollständigen Arbeit zu besprechen, und werde dann meine eignen Beobachtungen hinzufügen.

Als Boullay die Bildung des Margaramid's veröffentlichte, bemerkte er, dass mehrere Oele durch das Ammoniak eine analoge Veränderung erlitten; er ging aber nicht weiter darauf ein. Ich werde daher jetzt die verschiedenen Producte angeben, welche durch die Einwirkung des Ammoniaks auf das Ricinusöl entstanden sind.

Wird Ricinusöl mit einer alkoholischen oder auch wässrigen Lösung von Ammoniak zusammengebracht, so bildet sich ein fester Körper, das Amid der Ricinölsäure, welches ich Ricinolamid nenne. Dieses Amid ist fest, weiss, bildet warzenförmige Krystalle, schmilzt bei 66°, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Es brennt mit sehr russender Flamme; wird in der Kälte durch Kalilauge nicht angegriffen, in der Hitze entwickelt sich Ammoniak, wenn die Kalilösung sehr concentrirt ist, und es bildet sich ricinölsaures Kali. Säuren zersetzen in der Kälte das Amid unter Abscheidung von Ricinölsäure, und

liefern ein der angewandten Säure entsprechendes Ammoniaksalz.

Seine Zusammensetzung wird durch die Formel:

$$C_{36}H_{35}NO_4$$

ausgedrückt, und ist demnach ricinölsaures Ammoniak minus der Elemente von Wasser.

Die durch Verseifung erhaltene Ricinölsäure giebt die Formel $C_{36}H_{34}O_6$; die Analyse des Silber- und Barytsalzes bestätigt diese Zusammensetzung. Die Gegenwart dieser Säure im Ricinusöl ist von Svanberg und Kolmodin nachgewiesen worden.

Diese sehr einfachen und scheinbar leicht zu erhaltenden Resultate haben mich lange Zeit beschäftigt; ja ich habe mehrmals die Untersuchungen liegen lassen, da ich einen Erfolg bezweifelte. Es bilden sich nämlich secundäre Produkte, deren Bildung man nicht vermeiden kann, wenn man sie nicht kennt. Verseift man das Amid mit Kali, so wird eine Einwirkung erst dann bemerkbar, wenn das Kali unter Verlust seines Wassers anfängt zu schmelzen; es entweicht unter gleichzeitiger Entwickelung von Wasserstoff eine flüchtige Flüssigkeit. Löst man alsdann die Masse in Wasser auf und zerlegt sie durch Chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich ein Gemenge von Säuren oben ab, von denen die eine flüssig, die andere fest ist; letztre ist die von Thenard entdeckte Fettsäure.

Die erhaltene Fettsäure ist weiss, krystallisirt in Blättchen und schmilzt bei 127°. Die Analyse dieser Säure stimmt vollkommen mit der Formel von Dumas und Peligot:

$$C_{20}H_{18}O_8$$

überein.

Da die Ricinölsäure und die Fettsäure sich bei dieser Reaction stets zusammen erzeugen, so war die Frage wichtig, ob diese beiden Säuren auch die Bestandtheile des Amides ausmachten, oder ob die Fettsäure sich auf Kosten der andern Säure erzeuge.

Ich habe mich überzeugt, dass die Fettsäure ein Zersetzungsprodukt der Ricinölsäure ist; ein direkter Versuch bestätigt diess. Destillirt man nämlich Ricinölsäure oder ricinölsaures Kali mit einer sehr *concentrirten* Lösung von Kali, so bildet

sich, unter Entwickelung von Wasserstoff, fettsaures Kali und ein flüchtiges Oel, mit dem ich mich später beschäftigen werde.

Bisher bereitete man sich die Fettsäure durch Destillation von Oelsäure oder gewissen fetten, Elain enthaltenden Körpern. Diese Operation hat nicht nur das Unangenehme, dass ein übler Geruch verbreitet wird, sondern sie giebt auch nur äusserst geringe Mengen von Fettsäure. Ihre Bereitung aus Ricinolamid würde zu viel Zeit erfordern, da das Amid zu seiner vollständigen Bildung zwei oder drei Monate nöthig hat. Ich versuchte demnach, sie unmittelbar aus dem Oel durch sehr concentrirte Kalilösung zu erhalten, und der Versuch gelang vollkommen.

Bei diesem Verfahren vermeidet man den unangenehmen Geruch, welcher sich bei Zersetzung der fetten Körper bildet; es entwickelt sich ein angenehmer, aromatischer Geruch von einem flüchtigen Oel.

Auf diese Weise können sich die Chemiker, welche die Fettsäure weiter untersuchen möchten, dieselbe leicht verschaffen. Sie scheint, wie ich und Carlet uns überzeugt haben, interessante Resultate zu liefern. Wir haben uns vorgenommen, sie genauer zu untersuchen.

In der Industrie könnten von der Fettsäure nützliche Anwendungen gemacht werden, wenn es gelingt, sie zu einem mässigen Preise herzustellen, was ich nicht bezweifele. Ihr hoher Schmelzpunkt, ihre leichte Verbrennbarkeit erlauben es gewiss, sie mit leichter schmelzbaren Substanzen zur Fabrikation der Lichter zu verbinden.

Das Verhältniss des sich bildenden flüchtigen Oeles scheint ein constantes zu sein; mehrere wiederholte Versuche mit verschiedenen Mengen und verschiedenen Sorten Ricinusöl lieferten beständig den fünften Theil flüchtiges Oel.

Ich werde jetzt noch etwas über die Natur des flüchtigen Oels mittheilen, hoffe aber nächstens ansführlicher auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

Es ist eine durchsichtige, ölartige Flüssigkeit, befleckt das Papier wie die ätherischen Oele, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure. Ihr Geruch ist gewürzhaft und angenehm, sie verbrennt mit einer sehr schönen weissen Flamme. Ihr spec. Gew. ist bei 19° 0,823, sie siedet ohne Zersetzung bei 180° und 760mm Barometerstand.

Ihre Zusammensetzung giebt die Formel:

$$C_{16}H_{18}O.$$

Das spec. Gewicht des Dampfes ist der Theorie nach 4,49; der Versuch gab 4,50 = 4 Vol. Dampf.

Die Schwefelsäure löst das flüssige Oel, und giebt dann mit Kalk und Baryt in Wasser lösliche, krystallisirbare Salze.

In der Hitze wird es von der Schwefelsäure in einen Kohlenwasserstoff umgewandelt, welcher dem ölbildenden Gas und den Amylen isomer ist. Dieser Kohlenwasserstoff ist leichtflüssig, leichter als Wasser, brennt mit einer sehr schönen Flamme, und kocht, ohne sich zu zersetzen, bei 125°. Er lässt sich durch die Formel $C_{16}H_{16}$ ausdrücken. Die berechnete Dampfdichtigkeit ist = 3,86, die gefundene = 3,90 = 4 Vol. Dampf.

Geschmolzenes Chlorzink erzeugt mehrere isomere Kohlenwasserstoffe, welche nur durch ihren Verdichtungszustand sich von einander unterscheiden. Derjenige, welcher sich am reichlichsten erzeugt, ist der flüchtigste, siedet bei 125°, und besitzt dieselben Eigenschaften wie der durch Schwefelsäure erhaltene. Die Dampfdichtigkeit ist = 3,82 = 4 Vol.

Das Chlorcalcium löst sich im flüchtigen Oel, und liefert sehr schöne, durchsichtige Krystalle, die durch Wärme oder Zusatz von Wasser in Chlorcalcium und flüchtiges Oel zersetzt werden. Die Verbindung ist weniger in der Wärme als in der Kälte löslich.

Die Einwirkung der Salpetersäure ist verschieden, je nach ihrer Concentration; durch verdünnte Säure verwandelte sich das ganze flüchtige Oel in eine flüssige flüchtige Säure, bei längerer Einwirkung der Säure bildete sich Pimelinsäure, Lipinsäure, Bernsteinsäure, Buttersäure.

Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure verwandelte das flüchtige Oel in Aetherarten von einem sehr gewürzhaften, fruchtartigen Geruch. Die Aether werden durch Kali zersetzt, es erzeugt sich wieder das flüchtige Oel, während das der angewandten Säure entsprechende Salz gebildet wird.

Der gebrannte Kalk zersetzt das Oel bei erhöhter Temperatur in Wasserstoff und in gasförmige Kohlenwasserstoffe.

Der Kali- oder Natronkalk hat auf das flüchtige Oel bis 250° keine Einwirkung; darüber hinaus findet Entwickelung von

sehr reinem Wasserstoffgas und Bildung einer flüchtigen Säure statt, welche mit dem Alkali verbunden bleibt.

Alle diese Thatsachen zeigen deutlich, dass das flüchtige Oel in die Klasse der Alkohole eingereiht werden muss.

Der neue Alkohol ist der Caprylalkohol, $C_{16}H_{18}O_2$; er stellt sich zwischen den Amylalkohol und den Aethalalkohol um die folgende Reihe zu bilden:

$C_2 H_4 O_2$ Methylalkohol
$C_4 H_6 O_2$ Aethylalkohol
$C_{10}H_{12}O_2$ Amylalkohol
$C_{16}H_{18}O_2$ Caprylalkohol
$C_{32}H_{34}O_2$ Aethalalkohol.

Die Bildung des Caprylalkohols ist leicht verständlich, sie kommt auf folgende Gleichung zurück:

$$C_{36}H_{34}O_6 + 2(KO,HO) = C_{20}H_{16}O_6, 2KO + C_{16}H_{18}O_2 + 2H.$$

Ricinölsäure — fettsaures Kali — Caprylalkohol.

XI.

Ueber die Asparaginsäure und Aepfelsäure.

Von

L. Pasteur.

(Auszug vom Verfasser.)

(*Compt. rend. XXXIII*, 217.)

In meiner letzten Arbeit erwähnte ich bereits, dass die Aepfelsäure und Asparaginsäure die Fähigkeit besitzen, die Polarisationsebene der Lichtstrahlen abzulenken, und dass sie diese Eigenschaft in allen ihren Salzen beibehalten. Anderntheils wies ich nach, dass die natürliche Fumarsäure, oder die, welche durch trockene Destillation der Aepfelsäure erhalten wird, diese Eigenschaft nicht besitze. Einige Tage vor der Veröffentlichung meiner Arbeit theilte Dessaignes, Chemiker zu Vendôme, die Umwandlung des fumarsauren Ammoniaks in Asparaginsäure mit. Vergleicht man die Resultate von Dessaignes und die meinigen, so scheint es, dass die Asparaginsäure,

welche sonst mit Rotationsvermögen begabt ist, durch künstliche Darstellung aus dem fumarsauren Ammoniak ohne diese Eigenschaft erhalten wird. Da man nun bisher niemals in den Laboratorien einen Körper, welcher Einfluss auf die Polarisationsebene hat, aus Verbindungen darstellen konnte, welche nicht selbst die Polarisationsebene ablenkten, so musste ich daraus schliessen, dass die Asparaginsäure von Dessaignes, aller Wahrscheinlichkeit nach, von der natürlichen, aus Asparagin dargestellten Säure sich durch den Mangel des Rotationsvermögens unterscheide.

Um diese wichtige Thatsache über allen Zweifel zu erheben, erbat ich mir von Dessaignes den Rest seiner Asparaginsäure, und ich fand in der That, dass die neue Asparaginsäure, eben so wie der Körper, aus dem sie dargestellt wurde, ohne alle Wirkung auf die Polarisationsebene sei. Ich füge noch hinzu, dass jeder Chemiker, welcher nicht aufmerksam die Krystallform betrachten und das Rotationsvermögen untersuchen würde, zu demselben Urtheil, wie Dessaignes, gelangen müsste, so gross ist die Aehnlichkeit beider Asparaginsäuren hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften.

Das, was mich am meisten bei der Untersuchung dieses neuen Körpers reizte, war seine Umwandlung in Aepfelsäure. Bekanntlich ist es sehr leicht Asparagin oder Asparaginsäure in Aepfelsäure umzuwandeln, und ich habe mich versichert, dass eine so erhaltene Säure in chemischer, krystallographischer und optischer Hinsicht identisch ist mit der Aepfelsäure des *Sorbus*, der Aepfel und der Trauben. Bei Anwendung der neuen Asparaginsäure, welche ohne Wirkung auf die Polarisationsebene ist, befolgte ich genau das Verfahren von Piria, welcher die Aepfelsäure aus Asparagin darstellte, und ich verwandelte sie in eine gleichfalls wirkungslose Aepfelsäure.

Ich schlage vor, zur Bezeichnung dieser Säuren und ihrer Derivate, ihren Namen noch die Ausdrücke activ und inactiv hinzusetzen. Man wird daher sagen, active Aepfelsäure, inactive Asparaginsäure. Diese Benennungsweise macht die Thatsachen leicht erkenntlich. Sie eignet sich gut für alle weiteren Entdeckungen, welche in dieser Hinsicht möglich und sehr wahrscheinlich sind.

Nichts ist merkwürdiger und unerwarteter, als die Ver-

gleichung der Eigenschaften dieser activen und inactiven Verbindungen. Mit Ausnahme einiger Unähnlichkeiten, denen man gewöhnlich einen zu geringen Werth beilegt, ist es unmöglich, diese Körper chemisch von einander zu unterscheiden. Alles, was man mit einer der activen Säuren erzeugt, kann man auch unter denselben Verhältnissen mit der inactiven Säure desselben Namens erzeugen, und die entstehenden Verbindungen sind von derselben elementaren Zusammensetzung und denselben chemischen Eigenschaften. Einige Einzelnheiten werden dies beweisen. Es ist bekannt, dass die active Aepfelsäure, bis nahe auf 150° erhitzt, zwei pyrogene Säuren giebt, die Fumarsäure und die Maleinsäure. Dasselbe geschieht mit der inactiven Aepfelsäure. Das äpfelsaure Bleioxyd hat die merkwürdige Eigenschaft bei einer Temperatur unter 100° zu schmelzen. Dasselbe geschieht mit dem inactiven äpfelsauren Bleioxyd. Das active äpfelsaure Bleioxyd ist im Augenblick der Fällung amorph, krystallisirt aber mit der Zeit in seidenartigen Büscheln. Das inactive äpfelsaure Salz bietet dieselbe Eigenschaft. Alle activen äpfelsauren und asparaginsauren Salze haben ihre correspondirenden Glieder ohne Ausnahme unter den inactiven Salzen, welche auf dieselbe Weise erzeugt werden. Endlich haben die entsprechenden Salze stets dieselbe chemische Formel.

Die Krystallformen der activen und inactiven Producte von derselben Zusammensetzung bieten merkwürdige Erscheinungen dar; bald sind sie gänzlich verschieden und unvereinbar, bald haben sie ganz deutlich dieselben Winkel. So krystallisiren die active Asparaginsäure und das active asparaginsaure Natron in dem System des geraden Prismas mit rhombischer Basis, während die entsprechenden inactiven Producte einem Systeme angehören, was mit dem vorigen unvereinbar ist, nämlich in dem des schiefen Prismas mit rechtwinkliger Basis. Hingegen krystallisiren die activen zweifach äpfelsauren Salze des Ammoniaks und des Kalks nicht nur in demselben System des geraden Prisma mit rhombischer Basis wie die entsprechenden inactiven Verbindungen, sondern sie haben auch ganz dieselben Winkel; nur haben die activen Salze hemiedrische Facetten, welche den Formen der inactiven Verbindungen stets fehlen. Man sieht hieraus, dass die molekulare Constitution dieser inactiven Körper mit einer Krystallform sich vereinigen lässt, welche mit der der ent-

sprechenden activen Körper identisch ist, und man kann aller Wahrscheinlichkeit nach annehmen, dass, wenn eine Unvereinbarkeit in den Formen stattfindet, dies nur eine Folge der Dimorphie ist.

Man wird ohne Zweifel fragen, ob die Asparaginsäure und die Aepfelsäure, welche sich gegen das polarisirte Licht neutral verhalten, nicht Verbindungen sind einer rechts und einer links ablenkenden Säure, analog der Traubensäure. Ich werde in meiner Arbeit zeigen, dass diese Hypothese völlig unzulässig ist.

Die erhaltenen Resultate bringen neues Licht über die molekulare Constitution der Körper. In meinen früheren Untersuchungen zeigte ich bereits, dass die Substanzen, welche eine Einwirkung auf das polarisirte Licht besitzen, mit den Gruppen verglichen werden müssten, welche so häufig im Pflanzen- und Thierreich vorkommen, deren Dissymetrie von der Art ist, dass man sich mit ihnen identische, aber sie nicht deckende Formen denken kann, z. B. die rechten und linken Glieder; bei den Pflanzen finden wir die Linie der Insertion der Blätter als eine rechts oder links gewundene Spirale. In einem Falle habe ich, wie man sich erinnern wird, die Linke der Substanzen entdeckt, von denen die Rechte bereits bekannt war. Heute sehen wir, dass die auf das polarisirte Licht activen Verbindungen in der Gruppirung ihrer Moleküle sehr wenig verändert werden können, und ohne Ausnahme alle ihre chemischen Eigenschaften behalten, da nur ihre sie bildenden Moleküle diejenige eigenthümliche Dissymetrie verlieren, welche den Charakter von links und rechts erzeugt.

Es ist in der Wissenschaft nur ein zusammengesetzter Körper bekannt, welcher mit den Substanzen zusammengestellt werden könnte, mit denen wir uns soeben beschäftigt haben; dies ist das gewöhnliche active Terpentinöl, und das inactive, welches durch Anwendung von Wärme und Aetzkalk aus dem künstlichen Terpentinölkampfer dargestellt worden ist. Ich zweifle aber nicht, dass diese neue Art von Isomerie auch noch andern Substanzen eigen sei, welche Rotationsvermögen besitzen, und dass sich die Beispiele dieser Gattung vermehren werden.

Es bleibt mir übrig, die Resultate einer andern Klasse zu erwähnen, die mir der regen Theilnahme würdig erscheinen.

In dieser Arbeit, *in welcher ich* das Rotationsvermögen des

Asparagin, der Asparaginsäure und der Aepfelsäure kennen lehrte, habe ich die Meinung geäussert, dass einige Beziehungen zwischen der molekularen Constitution der Aepfelsäure und der Weinsäure stattfinden müssten. Diese Muthmassung gewinnt durch die hier noch anzuführenden Thatsachen die grösste Wahrscheinlichkeit.

Man wird sich der hauptsächlichsten Resultate der zahlreichen und genauen Untersuchungen Biot's über die Weinsäure erinnern. Er fand mehrere merkwürdige Eigenthümlichkeiten, welche ich hier anführen will:

1. Das Rotationsvermögen der Weinsäure nimmt bemerklich zu mit dem Verhältniss des Wassers.

2. Das Rotationsvermögen der Weinsäure wächst mit der Temperatur.

3. Das Rotationsvermögen der Weinsäure wird durch die Gegenwart von Borsäure sehr vergrössert.

4. Endlich folgt die Ablenkung der Polarisationsebene durch die Weinsäure nicht dem Gesetze des umgekehrten Verhältnisses des Quadrates der Wellenlänge, welches sehr annähernd der Quarz und im Allgemeinen diejenigen Substanzen zeigen, die mit dem molekularen Rotationsvermögen begabt sind.

Diese vier Eigenthümlichkeiten zusammengenommen bilden ebensoviele Ausnahmen von den gewöhnlichen Gesetzen der Rotationserscheinungen, und sind bisher an keiner Substanz wahrgenommen worden. Nur die active Aepfelsäure zeigte mir dieselben Eigenthümlichkeiten auf eine noch hervortretendere Weise als die Weinsäure. Man kann daher unmöglich zweifeln, dass die Weinsäure und die Aepfelsäure in der molekularen Constitution etwas gemein haben. Andrerseits muss man wohl bemerken, dass diese Analogien der Constitution durch eine Erscheinung der Dissymetrie, durch die optische, ablenkende Eigenschaft angezeigt werden. Es folgt hieraus nothwendigerweise, selbst wenn man von jeder theoretischen Generalisation bezüglich der rechten und linken Substanzen ganz absieht, dass in Folge der Existenz zweier Weinsäuren, einer rechts und einer links ablenkenden, es auch zwei diesen beiden Weinsäuren entsprechende Aepfelsäuren geben müsse. Es ist von keiner Wichtigkeit zu wissen, ob die symmetrische Aepfelsäure sich wirklich *in einer* besondern Pflanze befindet, nur das kann man

behaupten, dass die Existenz einer Aepfelsäure möglich erscheint, welche mit der gewöhnlichen symmetrisch ist, ohne dass die Flächen sich decken.

Ich lege in meiner Arbeit Beobachtungen dar, welche zu begründen suchen, dass die gegenwärtige Aepfelsäure der rechtsablenkenden Weinsäure entspricht, was man vorhersehen konnte wegen des gleichzeitigen und beständigen Vorhandenseins der Aepfelsäure und der rechtsablenkenden Weinsäure in allen sauren Früchten.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass, wenn man die Gattung der Trauben aufgefunden haben wird, welche den die Traubensäure enthaltenden Weinstein geliefert hat, dass man in derselben Traube die links ablenkende Aepfelsäure entdecken wird.

Aus den vorhergehenden Thatsachen lässt sich noch eine andere Folge ziehen, nämlich, dass es ein inactives Asparagin geben kann, was der in dieser Arbeit abgehandelten inactiven Aepfelsäure und Asparaginsäure entspricht. Wird man einst das Mittel gefunden haben, das gewöhnliche active Asparagin aus der activen Aepfelsäure und Asparaginsäure bereiten zu können, so wird man sicherlich unter Anwendung der entsprechenden inactiven Säuren auf dieselbe Weise ein inactives Asparagin zu liefern im Stande sein.

Es giebt aber auch gewichtige Gründe zu glauben, dass eine der inactiven Aepfelsäure entsprechende Weinsäure existire. Diese Säure wird ebenso wie die Traubensäure ohne Wirkung auf das polarisirte Licht sein, sie würde sich von dieser letztern durch ihre molekulare Constitution unterscheiden, und nicht in zwei Weinsäuren, eine rechts und eine links ablenkende gespalten werden.

XII.

Ueber die Aetherarten und die Amide der nichtflüchtigen organischen Säuren.

Von

P. Demondesir.

(Anszug vom Verfasser.)

(*Compt. rend. XXXIII.*, 227.)

Neutrale Aether. Die zur Darstellung und Reinigung der neutralen zusammengesetzten Aetherarten angewandten Verfahren, lassen sich auf drei Methoden zurückführen, die sich hauptsächlich auf Destillation, Auswaschen mit Wasser und Krystallisation gründen. In der That besitzen die Körper, welche dieser zahlreichen Klasse angehören, wenigstens eine der Eigenschaften, durch welche das Gelingen einer dieser Methoden gesichert wird; alle sind entweder flüchtig, oder im Wasser wenig löslich, oder bei gewöhnlicher Temperatur fest; eine grosse Anzahl von ihnen vereinigen mehrere dieser Eigenschaften, sie können demnach auch nach verschiedenen Methoden dargestellt werden.

Giebt es aber Aetherarten, welche keine von diesen Eigenschaften darbieten, so kann man sie nicht nach der gewöhnlichen Verfahrungsweise entdecken. Es schien mir daher natürlich, die sonderbare Lücke, welche sich in den Reihen der Aether durch das Fehlen der Verbindungen mit so wichtigen organischen Säuren wie der Weinsäure, der Paraweinsäure, der Aepfelsäure, vorfinden, nur dieser Ursache zuzuschreiben. Der Versuch bestätigte diese Hypothese auf das vollkommenste. Ich fand, dass die Aethyl- und Methylverbindungen dieser Säuren alle flüssig sind, durch Destillation fast gänzlich zerstört werden und sich mit dem Wasser in allen Verhältnissen vermischen. Hinsichtlich letzten Punktes macht die Aethylverbindung der Aepfelsäure eine Ausnahme; ihre Löslichkeit im Wasser ist aber doch so gross, dass sie nicht gewaschen werden kann.

Die Grundzüge der Darstellungsweise dieser Körper sind folgende:

Zum Vermittler der Bereitung der Aetherarten bedient man sich der Schwefelsäure, oder der gasförmigen Chlorwasserstoff-

säure; die letzte ist indessen vorzuziehen, sie giebt unter den gewöhnlichen Umständen weniger gefärbte und auch reichlichere Producte. Ausserdem macht auch die Gegenwart der Schwefelweinsäure die nachfolgenden Reinigungen schwieriger.

Zur Abscheidung des auf diese Weise gebildeten Aethers, neutralisirt man die saure Flüssigkeit mit einem kohlensauren Salze, und schüttelt sie zu wiederholten Malen mit Schwefeläther; dieses Auflösungsmittel bemächtigt sich des zusammengesetzten Aethers und lässt ihn nach der Destillation zurück. Der so erhaltene Aether enthält noch Wasser, Weingeist oder Holzgeist und Salze; man befreit ihn zuerst von den flüchtigen Körpern dadurch, dass man ihn dem luftleeren Raume oder unter gelinder Wärme der freien Luft aussetzt, alsdann entfernt man die Salze durch Auflösen desselben in sehr reinem Schwefeläther.

Diess sind die Hauptpunkte der allgemeinen Methode; um aber die reichlichste Ausbeute und die farblosesten und reinsten Producte zu erhalten, ist es nothwendig, die Einzelnheiten des Verfahrens je nach den Eigenschaften jedes Aethers, seiner Verwandtschaft zum Wasser und der Reihe, welcher er angehört, abzuändern.

Nach der gewöhnlichen Darstellungsweise erhält man wenigstens zwei Drittel vom Gewicht der angewandten Säure, ja selbst das gleiche Gewicht an Aether, wenn die Menge der Stoffe sehr beträchtlich war. Diese Aether bilden sich demnach ebenso leicht als die übrigen, nur bietet ihre Reinigung einige Schwierigkeiten dar. Man kann wohl annehmen, dass den neuen, in dieser Arbeit aufgeführten Körpern, die nur die Resultate meiner ersten Versuche sind, noch andre folgen, und mit ihnen eine Klasse bilden werden, deren Umfang für jetzt nicht zu bestimmen ist.

Aber der Gebrauch dieser Methode beschränkt sich nicht auf die Aetherarten, welche im Wasser sehr löslich und nach den gegenwärtigen Verfahrungsarten nicht darzustellen sind. Bei den Darstellungen dieser Körper wandte man zuweilen Schwefeläther als Auflösungsmittel an; auch sättigte man die Säuren mit kohlensauren Salzen; niemals aber, glaube ich, hat man diese beiden Principien zu einem gemeinsamen Verfahren verbunden.

Die Fälle, wo dieser letztere Gang vortheilhaft benutzt werden könnte, scheinen ziemlich zahlreich zu sein.

Jedermann kennt die Verluste beim Auswaschen, vorzüglich wenn man mit sehr kleinen Mengen von Stoffen zu thun hat. Diejenigen Aether aber, welche sich aus dem Wasser als eine ölige Schicht abscheiden lassen, besitzen die Eigenschaft, vom Schwefeläther bis auf die letzte Spur, welche eine wässerige Flüssigkeit enthalten kann, aufgenommen zu werden, und die Anwendung des letztern giebt folglich ohne empfindliche Verluste die Producte wieder, welche sich bei der Aetherbildung erzeugt hatten. So z. B. geben 250 Grm. Citronensäure, unter Mitwirkung von Schwefelsäure in Aether verwandelt, 15 Grm. Citronensäureäther, welcher durch Waschen mit Wasser gereinigt worden ist; während bei derselben Bereitung, nur unter Reinigung mit Schwefeläther 75 Grm. Aether erhalten werden. Wenden wir aber anstatt der Schwefelsäure Chlorwasserstoffsäure an, so erhalten wir 200 Grm. Aether, also vier Fünftel vom Gewicht der Citronensäure.

Für die flüssigen Aetherarten, welche sich wenig im Wasser lösen und deren Tension bei gewöhnlicher Temperatur schwach ist, kann der Schwefeläther als ein wahres Reagens angesehen werden, welches kleine Quantitäten entdecken und die Gesetze ihrer Bildung studiren lässt.

Aethersäuren. — Bei der Bereitung der neutralen citronensauren und äpfelsauren Aetherarten, erzeugen sich ausserdem stets Aethersäuren.

Die Aepfelsäure erzeugt eine Aethyloxydäpfelsäure und eine Methyloxydäpfelsäure, deren Kalksalze in Weingeist löslich sind.

Die Citronensäure erzeugt wenigstens eine Aethercitronensäure, welche dieselben Eigenschaften besitzt. In der Methylreihe zeichnet sich der neutrale Aether durch seine Beständigkeit und seine schöne Krystallisation aus. Die Darstellung der Citronenmethylsäure ist ganz leicht; die Citronenmethylsäure, welche sich stets in veränderlichen Verhältnissen bildet, trennt man auf leichte Weise sowohl von der vorhergehenden, als auch von der Citronensäure, da ihr Kalksalz im Wasser sehr löslich und in Alkohol unlöslich ist, während der Citrobimethylsaure Kalk sich sehr gut in letztrer Flüssigkeit löst.

Alle diese Aethersäuren bilden sich ganz leicht durch directe

Einwirkung der ursprünglichen Säuren auf Weingeist und Holzgeist. Nach meinen Untersuchungen eignet sich diese Methode sehr vortheilhaft zur Bereitung der analogen Verbindungen der Oxalsäure.

Amide. — Die neutralen Aether führen unmittelbar zu den Amiden. Lässt man eine weingeistige Ammoniakflüssigkeit auf Weinsäureäther langsam einwirken, so erhält man das Tartramethan oder den Tartraminäther, welcher vorsichtig mit Alkalien zersetzt, die Tartraminsäure liefert, die in Weingeist und Wasser leicht löslich ist. Verlängert man die Einwirkung des Ammoniaks, so verwandelt sich das Tartramethan in Tartramid.

Bei der Einwirkung desselben Reagens auf die Citronenäther, erhält man ausser mehreren Zwischenproducten, deren Bildung deutlich ist, welche man aber noch nicht isoliren konnte, das Citramid als Endproduct in den beiden Reihen des Weingeistes und des Holzgeistes.

Endlich liefert der Aepfeläther unter denselben Umständen das Malamid, dessen Zusammensetzung von der des Asparagins nicht abweicht. Mehrere diesen beiden Körpern gemeinschaftliche Charaktere scheinen zwischen ihnen eine Identität zu begründen, welche jedoch nur durch gründlicheres Studium zur Gewissheit gemacht werden kann.

Diese drei Amide lösen sich wenig in kaltem Wasser und krystallisiren regelmässig.

Die Aether und Amide der Weinsäure und der Aepfelsäure üben einen Einfluss auf das polarisirte Licht. Das Tartramid vorzüglich besitzt diese Eigenschaft in einem bemerkenswerthen Grade.

Alle in dieser Abhandlung erwähnten Körper wurden analysirt; ihre Zusammensetzungen stimmen vollkommen mit denen der analogen Körper überein, wie es in Folge der zahlreichen gegenwärtig bekannten Beispiele leicht vorauszusehen war.

XIII.

Ueber eine neue aus der Baldriansäure entstehende Säure.

Von

V. Dessaignes.

(*Compt. rend. XXXIII*, 164.)

Die Baldriansäure verändert sich bekanntlich durch Einwirkung der Salpetersäure sehr wenig. Ich untersuchte nun, was eine sehr verlängerte Einwirkung der beiden Säuren aufeinander hervorbringen könnte. In demselben Apparat, welcher mir zur Umwandlung der Buttersäure in Bernsteinsäure diente, erhitzte ich fast bei Siedehitze achtzehn Tage ununterbrochen ein Gemenge des ersten Salpetersäurehydrats mit Baldriansäure, die das eine Mal aus Baldrian, das andere Mal aus Amylalkohol, nach dem Verfahren von Balard, dargestellt worden war.

Ich fügte von Zeit zu Zeit Salpetersäure hinzu, um beständig dasselbe Volumen des Gemenges zu behalten. Die Producte dieser Reaction waren verschieden in den aufeinander folgenden Operationen. Mit Ausnahme der Baldriansäure selbst, welche zum grossen Theil unverändert bleibt, bildet sich hauptsächlich eine Säure, die ich hier näher beschreiben werde, und die aus den beiden auf verschiedene Weise bereiteten Baldriansäuren in gleichem Maasse erhalten wird. Aus der Säure des Baldrians erzeugt sich gleichzeitig eine andre zerfliessliche Säure, und ein neutraler, krystallinischer Körper, welcher Stickstoff enthält, und einen schwach kampferartigen Geruch besitzt.

Wendet man eine aus dem Kartoffelfuselöl bereitete Säure an, so erzeugt sich auch ein Oel, welches neutral, stickstoffhaltig und vom Geruch des Kampfers ist. Die Untersuchungen über diese verschiedenen Producte werde ich später mittheilen.

Wird das in der Retorte enthaltene Gemisch destillirt, so enthält die erste Hälfte des Destillats ein farbloses, saures Oel, welches durch Waschen mit Wasser sich vermindert und sich in einen neutralen Körper umwandelt, der je nach dem Ur-

sprung der angewandten Säure fest oder flüssig ist. Setzt man die Destillation fort, so erfüllt sich die Retorte von Neuem mit reichlichen rothen Dämpfen; die Operation wird alsdann unterbrochen, und der Rückstand der Retorte in einer Schale gelinde, bis zur Syrupsconsistenz abgedampft. Es bilden sich allmählich kleine Krystalle, welche durch Pressen zwischen Papier von ihrer Mutterlauge befreit, und durch ein- oder zweimalige Krystallisation leicht rein erhalten werden.

Diese sehr reine Säure krystallisirt in prächtig rhomboëdrischen Tafeln, welche oft dachförmig übereinander gehäuft sind. Sie sublimirt schon bei 100°, ihr Siedepunkt ist aber bei weitem höher.

Sie löst sich sehr leicht in heissem, viel weniger in kaltem Wasser; die Krystalle nehmen zuweilen auf der Oberfläche des letztern eine drehende Bewegung an.

Das Bleisalz ist sehr löslich und krystallisirt in feinen Prismen. Das Barytsalz ist löslich. Das Kalksalz krystallisirt in Nadeln und löst sich leicht, unter Umdrehungen im Wasser. Das Eisensalz ist dem Niederschlag des bernsteinsauren Eisenoxyds ähnlich. Das Silbersalz ist ein leichter Niederschlag, welcher sich in kochendem Wasser löst und nach dem Erkalten in feinen, glänzenden Prismen krystallisirt.

Ich analysirte mittelst Kupferoxyd und metallischem Kupfer die im leeren Raum getrocknete Säure, und ihr bei 100° getrocknetes Silbersalz. Der Stickstoff konnte nicht als Ammoniak bestimmt werden. Aus Mangel an einer Luftpumpe wandte ich das alte Verfahren von Dumas an und entfernte die Luft durch einen andauernden Kohlensäurestrom aus der Röhre.

Die Säure ergab { C 40,93 / H 6,18 / N 10,12. }

Das Silbersalz ergab { C 23,61 / H 3,63 / Ag 42,27. }

Diese Zahlen stimmen ziemlich genau mit den Zahlen überein, welche die Zusammensetznng der Nitrovaleriansäure ergeben würde.

Diese sind, für die Formel $C_{10}H_{18}N_2O_8$:

C 40,81	C 23,62
H 6,12	H 3,15
N 9,52	Ag 42,52.

In Folge der physikalischen Eigenschaften dieser neuen Säure sollte man jedoch glauben, dass diese Säure keine andere als die Nitroangelicasäure sei, welche zur Formel haben würde:

$$C_{10}H_{14}N_2O_8,$$

und zusammengesetzt wäre, aus:

C	41,37
H	4,82
N	9,65.

XIV.

Ueber die Veränderungen, welche das Albumin durch die Gegenwart neutraler Salze und durch rein mechanische Einwirkungen erleidet.

Von

Melsens.

(Auszug eines Briefes an Dumas.)

(*Compt. rend. XXXIII*, 247.)

Sie werden ohne Zweifel Einiges von meiner Arbeit über das Albumin erfahren haben; das Resultat derselben lässt sich in Folgendem zusammenfassen:

1) Verändert man die physische Beschaffenheit Albumin enthaltender Flüssigkeiten durch Zusatz von löslichen Salzen, so wird das Albumin fällbar durch die Phosphorsäure mit drei Aequivalenten Wasser und durch die Essigsäure. Die erste dieser Säuren, im Ueberschuss hinzugesetzt, löst den Niederschlag wieder auf. Der durch Essigsäure gebildete Niederschlag kann häufig durch Phosphorsäuretrihydrat wieder aufgelöst werden. Ein Ueberschuss der Essigsäure löst den Niederschlag nicht wieder auf.

2) Das Albumin des Blutes gleicht nicht dem gerinnbaren Stoffe des Eiweisses.

3) Das zu Schaum geschlagene Eiweiss umschliesst ausser dem Albumin noch künstliches Zellgewebe.

4) Schüttelt man mehrmals filtrirtes Eiweiss, so zeigt sich eine Erscheinung, welche der Gerinnung des Fibrins durch Schlagen des Blutes analog ist. Es verwandelt sich in eine organisirte Membran, welche keineswegs dem Fibrin gleicht, aber das äussere Ansehen serōser Häute und des Zellgewebes besitzt.

Die Einwendungen, welche man in Betreff der Gerinnung des Albumins auf mechanischen Wege machen könnte, würden wohl folgende sein:

1) Man könnte sagen, dass das Coagulum nichts Andres ist als ein wirklicher Schaum. — Das Serum des Blutes schäumt, giebt aber keine organisirten Membranen.

2) Man könnte sagen, dass die Wände der gebildeten Schaumbläschen austrockneten und den festen Zustand des Albumins herbeiführten. — Ich sättige die Gase mit Wasserdampf.

3) Man könnte an eine Oxydation durch die Luft denken. — Ich kann diese Membranen eben sowohl im Wasserstoff, Kohlensäure, Stickstoff als in der Luft erzeugen.

4) Endlich könnte man die beobachteten Wirkungen von einem Einflusse eines Gases ableiten. — Ich fülle einen Wasserhammer mit einer Mischung aus einem Volumen Eiweiss und einem Volumen Wasser. Nach der ersten Filtration sättige ich das Filtrat mit Meersalz; ich filtrire ein zweites, ein drittes Mal, bis ich eine vollkommen helle Flüssigkeit erhalte. Dann setze ich zwei Volumen Wasser hinzu und bringe das Ganze in eine ausgezogene Röhre oder in einen Ballon. Man macht das Gefäss luftleer, indem man den Inhalt kocht, und schmilzt dann über der Lampe zu.

Nach einigem Umschütteln trübt sich die Auflösung; die Menge des fest gewordenen Albumins steht im Verhältniss zur Anzahl der Erschütterungen.

Untersucht man die fest gewordene Masse unterm Mikroskop, so findet man darin eine körnige Masse mit Fasern von Zellgewebe.

Fassen wir das Gesagte kurz zusammen, so finden wir, dass das Albumin im Ei sich dem Zustand zu nähern scheint, in welchem sich das Fibrin im Blute befindet, was beim Albumin des Serums nicht der Fall ist.

Literatur.

Theoretisch-prakisches Handbuch der Stabeisen-Fabrikation nebst einer Darstellung der Verbesserungen, deren sie fähig ist, hauptsächlich in Belgien. Von B. Valerius. Deutsch bearbeitet von Carl Hartmann. Zweites Ergänzungsheft. Freiberg, Verlag von J. G. Engelhardt. gr. 8. 150 S.

Lehrbuch der Chemie bei Vorträgen, so wie auch zum Selbststudium etc. Von Dr. W. Artus, a. o. Prof. a. d. Universität zu Jena. Zweite verbesserte und vermehrte Auflage. Mit 3 Tafeln Abbildungen. Leipzig, Baumgärtners Buchhandl. 1851.

Compendium der anorganischen Chemie. Von N. Girschner, Collaborator am Grossherzogl. Mecklenburg. Friedrich-Franz-Gymnasium zu Parchim. Berlin, Duncker & Humblot. 1851.

Die Landwirthschaft etc. Von Boussingault. Deutsch bearbeitet von Dr. N. Gräger. Zweite verbesserte Auflage. Halle, Verlag von Ch. Gräger. 1851.

XV.

Ueber den Einfluss der edlen Metalle auf die chemische Thätigkeit des Sauerstoffes.

Von

C. F. Schönbein.

(Aus einer der Naturf. Gesellschaft in Basel am 1. Oct. 1851 gemachten Mittheilung).

Wiederholt habe ich auf die grosse Empfindlichkeit des in Weingeist gelösten Guajaks gegen erregten Sauerstoff aufmerksam gemacht, und eben weil schon äusserst kleine Mengen des letztern eine merklich starke Bläuung in der frischen Guajaktinktur veranlassten, während der gewöhnliche Sauerstoff diese Flüssigkeit ungefärbt lässt, dient dieselbe in manchen Fällen als das bequemste Mittel eine stattgefundene Erregung des Sauerstoffs augenscheinlich zu machen.

Aus einigen allgemeinen und besondern Gründen zu der Vermuthung geführt, dass die edlen Metalle Sauerstofferreger sein möchten, habe ich dieselben mit frischer Guajaklösung, die $^1/_{100}$ Harz enthielt, geprüft, und bin dabei zu folgenden Ergebnissen gelangt.

1. *Quecksilber.* Schüttelt man etwa vier Unzen vollkommen reinen Quecksilbers mit 4 — 6 Drachmen Guajaktinktur in einer sauerstoffgas- oder lufthaltigen Flasche lebhaft zusammen, so erscheint schon nach wenigen Secunden die Harzlösung so tief blau gefärbt, als ob man sie mit Chlor, Ozon, Bleisuperoxyd u. s. w. behandelt hätte und besitzt dieselbe nun natürlich auch alle die übrigen Eigenschaften, welche ihr das Ozon, oxygenirtes Terpentinöl u. s. w. geben.

2. *Silber.* Wird das pulverförmige Metall, so wie man es durch Fällung desselben aus gelöstem Silbernitrat mit Kupfer, oder durch Erhitzung des Silberoxyds oder des essigsauren Silbers erhält, mit Guajaklösung getränkt, so färbt sich diese

augenblicklich tiefblau. Damit aber diese Bläuung rasch erfolge, ist nothwendig, dass vor Anstellung des Versuches das Metall kurze Zeit stark erhitzt worden sei. Hierbei backt das Silberpulver gewöhnlich zu einem lockeren Schwamm zusammen und eben dieser Schwamm, nachdem er in Sauerstoffgas oder atm. Luft abgekühlt worden, zeigt bei seiner Befeuchtung mit Guajaktinctur die erwähnte Bläuung in augenfälligster Weise. Behandelt man den von gebläuter Tinctur durchdrungenen Metallschwamm so lange mit Weingeist, bis dieser nicht mehr gefärbt erscheint, und befeuchtet man jenen bei Anwesenheit atm. Luft abermals mit Guajaktinctur, so erfolgt zwar auch noch eine Bläuung, welche jedoch viel schwächer als die erste ausfällt. Dadurch aber, dass man das gebrauchte Silber erst mit Weingeist, dann mit Wasser wäscht und hierauf erhizt, giebt man dem Metalle sein ursprüngliches Bläuungsvermögen wieder.

Das Abnehmen der Wirksamkeit des Silbers rührt ohne Zweifel von einer Umhüllung desselben durch eine fremdartige Materie her, welche die unmittelbare Berührung zwischen Metall und Sauerstoffgas, dadurch aber auch die Erregung des letztern verhindert. Durch Waschen und Erhitzen des Silbers wird die Hülle vom Metall entfernt und damit dessen Bläuungsvermögen hergestellt. Dass das Quecksilber in seiner Wirksamkeit eine solche Veränderlichkeit nicht zeigt, hängt einfach mit seinem flüssigen Zustand zusammen, der beim Schütteln die fortwährende Erneuerung einer reinen Oberfläche des Metalls gestattet.

3. *Gold.* Dieses Metall verhält sich gegen die Guajaklösung ganz und gar wie das Silber. Ich wendete bei meinen Versuchen Goldpulver an, aus Goldoxyd durch Erhitzung dargestellt, wobei ein äusserst wirksames Metall erhalten wird. Aber auch Gold, aus seiner Verbindung mit Chlor vermittelst Eisenvitriollösung niedergeschlagen, dient gut zu gleichem Zwecke. Wie das Silber, büsst auch das Goldpulver sein Bläuungsvermögen bald ein, gewinnt es aber immer wieder durch Waschen mit erwärmter Salpetersäure und Trocknen, oder durch Erhitzung, am vollständigsten bei Anwendung beider Mittel.

4. *Platin.* Schon vor Jahren (siehe Poggendorff's Annalen Bd. VII. 1846) erwähnte ich, dass fein zertheiltes oder schwammförmiges Platin in vielen Fällen dem Ozon ähnlich wirke und namentlich auch die Guajaktinctur bläue. Mit Bezug

auf diese Harzlösung verhält sich somit das genannte Metall ganz so, wie Quecksilber, Silber und Gold.

Dies ist wohl der schicklichste Ort einer hierher gehörigen Beobachtung zu erwähnen, welche ich vor einigen Jahren machte, und auf das Verhalten des Phosphors zum Silber, Gold und Platin sich bezieht. Der Phosphor leuchtet und oxydirt sich bekanntlich bei niedriger Temperatur in der atm. Luft eben so wenig, als er Ozon erzeugt; die drei genannten Metalle besitzen aber das Vermögen, auch in der Kälte das Leuchten und die damit verknüpfte langsame Oxydation des Phosphors zu veranlassen.

Bringt man bei 6° unter Null fein zertheiltes und kurz vorher erhitztes Silber, Gold oder Platin auf Uhrschälchen und berührt man das Metallpulver mit einem Stück reinen Phosphors, (vermittelst einer Zange) hierbei auch die geringste Reibung vermeidend, so wird dieser erst an der Berührungsstelle und von da aus allmählich über seine ganze Oberfläche leuchtend; es hört jedoch diese Erscheinung bald wieder auf, nachdem die Berührung zwischen Metall und Phosphor aufgehoben worden. Selbst Silber-, Gold- oder Platinbleche veranlassten noch das Leuchten des Phosphors unter den erwähnten Umständen, vorausgesetzt, dass sie vollkommen rein metallische Oberflächen darbieten. Kaum wird die Bemerkung nöthig sein, dass sich die beschriebene Wirkung nur in völliger Dunkelheit wahrnehmen lässt. Gegen Quecksilber habe ich den Phosphor noch nicht geprüft, es dürfte aber dieses Metall wie Platin u. s. w. wirken. Ich will hier die Thatsache in Erinnerung bringen, dass das Leuchten des Phosphors in atm. Luft bei 6° unter Null auch durch electrische Funken, die man durch jene schlagen lässt, verursacht werden kann, was nach meiner Ansicht darin seinen Grund hat, dass die Electricität einen Theil des atm. Sauerstoffs in Ozon verwandelt, welches auch in der Kälte den Phosphor oxydirt.

Das Vermögen des wirksamsten Silbers, Goldes oder Platins, die Guajaklösung zu bläuen und den Phosphor zur langsamen Verbrennung zu bestimmen, geht völlig verloren, wenn man diese Metalle auch nur kurze Zeit in gewisse Gase, z. B. in Schwefelwasserstoffgas bringt, was davon herrührt, dass der die genannten Metalle umgebende erregte Sauerstoff mit dem

Wasserstoff des besagten Gases Wasser und der hierdurch ausgeschiedenen Schwefel eine Hülle um das Silber u. s. w. bildet.

Dass das Platin schon bei gewöhnlicher Temperatur die Oxydation des reinen Wasserstoffgases aus dem gleichen Grunde verursacht, weshalb dieses Metall die Guajaklösung bläuet und den Phosphor in der Kälte zur langsamen Verbrennung bestimmt, scheint mir als gewiss angenommen werden zu dürfen und ebenso, dass das Quecksilber, Silber uud Gold die Bläuung der Guajaktinctur u. s. w. in der gleichen Weise bewerkstelligen, in der dies das Platin thut. Alle diese Oxydationswirkungen werden hervorgebracht durch den erregten Sauerstoff, von welchem die genannten Metalle umgeben sind.

Hinsichtlich der Art und Weise, in der das Platin die Oxydation des Wasserstoffgases schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Stande bringt, sind bekanntlich verschiedene Meinungen aufgestellt worden.

Berzelius lässt Sauerstoff- und Wasserstoffgas durch einen vom Platin auf diese Luftarten ausgeübten katalytischen Einfluss chemisch vereinigt werden; Faraday schreibt die gleiche Wirkung der Verdichtung dieser Gase zu, welche das Platin bewerkstellige, und de la Rive nimmt an, dass dieses Metall schon in der Kälte oberflächlich sich oxydire, und es der Sauerstoff des Platinoxyds sei, welcher die Verbrennung des Wasserstoffgases bei gewöhnlicher Temperatur verursache.

Je nachdem man nun der einen oder andern dieser Hypothesen huldigt, wird man natürlich auch die vom Quecksilber, Silber, Gold und Platin auf die Guajaktinctur, den Phosphor u. s. w. hervorgebrachten Oxydationswirkungen so oder anders erklären.

Bei dem theoretischen Interesse, das sich an die fraglichen Erscheinungen knüpft, sei es mir gestattet, etwas umständlich die Gründe anzugeben, welche mich bestimmen, beide letztern Hypothesen für unzulässlich zu halten. Was zunächst die Faraday'sche Ansicht betrifft, so geht sie von der allgemein herrschenden und zum Axiom gewordenen Ansicht aus, dass die Gasförmigkeit der Körper als solche der chemischen Anziehungskraft entgegen wirke, indem man sich vorstellt, die einzelnen Arten verschiedenartiger mit einander vermengter Gase, z. B. diejenigen des Sauerstoffes und Wasserstoffes würden durch die

ihnen inne wohnende Repulsivkraft so weit räumlich auseinander gehalten, dass dieselbe nicht in ihre gegenseitige chemische Anziehungssphäre gelangen und eben deshalb nicht chemisch mit einander sich verbinden könnten. Zwänge man aber die heterogenen Atome zur gehörigen Annäherung, so würde die chemische Anziehungskraft zwischen ihnen stärker als die Repulsivkraft und die chemische Verbindung derselben erfolgen.

Wie anschaulich auch diese, wie überhaupt alle atomistisch-mechanischen Erklärungen chemischer Erscheinungen sein mögen, so folgt hieraus noch gar nicht, dass sie auch die richtigen, d. h. der Ausdruck der in Wirklichkeit stattfindenden Vorgänge seien. Und, was insbesondere die Annahme betrifft, dass die Gasförmigkeit der Körper als solche der chemischen Anziehungskraft entgegenwirke, so scheinen mir folgende Thatsachen nichts weniger als zu ihren Gunsten zu sprechen.

1. Es giebt eine Anzahl luftförmiger Substanzen, wie z. B. Sauerstoff- und Stickoxydgas, Chlor und ölbildendes Gas u. s. w., die sich schon bei ihrer Vermengung bereitwilligst verbinden, ohne hierzu der Mithülfe verdichtender Agentien zu bedürfen.

2. Manche Gase, wie z. B. Sauerstoff- und Wasserstoffgas verbinden sich gerade dann mit einander, wenn man sie unter Umständen versucht, unter welchen die vorgeblich der chemischen Affinität entgegen wirkende Repulsivkraft noch gesteigert wird, d. h. wobei Vermehrung der Elasticität, oder anstatt Verdichtung eine grössere Ausdehnung der Gase stattfindet. Dies geschieht da, wo Gase durch Erhitzung zur chemischen Verbindung bestimmt werden.

Muss man sich nicht verwundern, dass zwei Agentien, von denen man das Eine gerade das Gegentheil von dem thun lässt, was das Andre sicherlich bewerkstelligt, dennoch die ganz gleiche Wirkung hervorbringen. Die Wärme dehnt Sauerstoff- und Wasserstoffgas aus und vereinigt sie zu Wasser; Platin soll diese Gase verdichten und eben dadurch ihre chemische Verbindung zu Stande bringen.

3. Einige Luftarten, wie z. B. Chlor- und Wasserstoffgas vereinigen sich unter Lichteinfluss sehr rasch und beleuchtetes Sauerstoffgas bringt nach meinen neuen Beobachtungen ausgezeichnete Oxydationswirkungen hervor, die das dunkle aber

sonst gleich beumständete Gas nicht zu verursachen im Stande ist. Niemand wird wohl sagen wollen, dass das Licht durch einen verdichtenden Einfluss diese Gase zur chemischen Verbindung bestimme.

4. Die Electricität und der Phosphor verändern das gewöhnliche Sauerstoffgas so, dass dasselbe, obwohl seine ursprüngliche Luftform beibehaltend, dennoch die Eigenschaft erlangt, schon in der Kälte eine grosse Zahl von Körpern zu oxydiren, mit welchen das gewöhnliche Sauerstoffgas unter sonst gleichen Umständen sich nicht zu verbinden im Stande ist.

Diese Thatsachen, denke ich, zeigen zur Genüge, dass die Gasförmigkeit der Körper ihrer chemischen Verbindung kein so grosses Hinderniss entgegenstellt, als man diess darzustellen pflegt und dass Luftarten zur chemischen Vereinigung bestimmt werden können durch Agentien, die auf die Dichtigkeit der Gase entweder gar keinen Einfluss ausüben, oder dieselbe sogar noch vermindern. Einige der angeführten Thatsachen liefern aber auch, was in Bezug auf die vorliegende Frage mir von besonderer Wichtigkeit zu sein scheint, den Beweis, dass der Sauerstoff als Gas unter fast gleichen Umständen gegen die gleichen oxydirbaren Körper entweder chemisch völlig gleichgültig oder aber höchst wirksam sich verhalten kann.

Wenn es nun ferner erfahrungsgemäss ist, dass der chemisch erregte gasförmige Sauerstoff (Ozon) gerade so gut oxydirt, als der im flüssigen oder festen Zustande befindliche erregte (wie er z. B. im oxygenirten Terpentinöl oder Bleisuperoxyd vorhanden ist) diess thut, so sollte man annehmen dürfen, dass die Ursache des chemisch erregten Zustandes dieses Sauerstoffes in etwas anderem als in dessen Cohärenzverhältnissen zu suchen sei.

Wenn dem aber in den erwähnten Fällen so ist, warum sollte diess anders sein mit dem erregten Sauerstoff, der das Quecksilber, Silber, Gold und Platin umgiebt? Ich bin deshalb auch geneigt anzunehmen, dass diese Metalle die chemische Thätigkeit des gewöhnlichen Sauerstoffgases nicht durch das mechanische Mittel seiner Verdichtung, sondern durch einen andern, uns allerdings noch völlig unbekannten Einfluss hervorrufen.

In Betreff der Hypothese des Herrn de la Rive könnte

gerade die Thatsache, dass auch die Oxyde des Quecksilbers, Silbers, Goldes und Platins eben so auf die Guajaktinktur einwirken, wie diess die von Sauerstoff umgebenen Metalle selbst thun, zu Gunsten jener Ansicht geltend gemacht, d. h. als Beweis dafür genommen werden, dass Platin u. s. w. sich erst wirklich oxydiren, bevor sie die Guajaktinktur bläuen u. s. w.

Allein schon der Umstand, dass die Oberfläche polirten Goldes, Platins u. s. w. unverändert bleibt, wie lange man dasselbe auch in gewöhnlichem Sauerstoffgas verweilen lässt, während doch der Glanz der Oberfläche anderer Metalle schon durch die geringfügigste Oxydation wirklich vermindert wird, scheint mir der de la Rive'schen Ansicht nicht sehr günstig zu sein. Hierzu kommt noch, dass Gold oder Platin, wie lange und unter welchen Umständen man auch sie der Einwirkung des Sauerstoffgases ausgesetzt haben mag, bei nachheriger Behandlung mit Salzsäure keine Spur salzsauren Gold- oder Platinoxydes liefern, was doch geschehen sollte, wenn eine merkliche Oxydation der Metalle stattgefunden.

Da de la Rive in dem Döbereiner'schen Phänomen das Wasserstoffgas durch den Sauerstoff des Platins oxydirt werden lässt, so sollte man erwarten dürfen, dass auch das gewöhnliche Platinoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur jenes Gas entzündete, was bekanntlich nicht geschieht. Eben so lässt sich nach meinem Dafürhalten weder mit der Faraday'schen, noch der de la Rive'schen Hypothese, die wohl bekannte Thatsache leicht in Uebereinstimmung bringen, dass unter gegebenen Umständen in Gemengen von Sauerstoff- und Wasserstoffgas u. s. w. Platin längere Zeit glühend erhalten werden kann in Folge der chemischen Verbindung beider Gase, welche das Metall in seiner Nähe verursacht. Soll etwa glühendes Platin die Gase noch eben so gut verdichten können, als diess das kalte Metall thut? Oder soll das glühende Platin sich auch noch zu oxydiren vermögen, während doch fertig gebildetes Platinoxyd die Temperatur der Rothgluth nicht auszuhalten vermag, ohne in Metall und Sauerstoffgas zu zerfallen?

Wenn Berzelius die durch Platin bei gewöhnlicher Temperatur bewerkstelligte Verbindung des Sauerstoffes mit Wasserstoff einem katalytischen Einflusse dieses Metalles auf die genannten Gase zuschrieb, so wollte der grosse Chemiker damit

nichts anderes sagen, als: Man weiss noch nicht, in welcher Weise das Platin diese chemische Wirkung hervorbringe. Und ich theile diese Ansicht ganz und gar. Zwar bin ich geneigt, wie unlängst schon angedeutet worden, einen kleinen Schritt weiter als Berzelius zu gehen und anzunehmen, dass manche katalytische Erscheinungen auf Allotropien beruhen.

Geht man nämlich mit de la Rive, Marignac und Berzelius von der Annahme aus: das Ozon sei nichts anderes als modificirter oder allotropisirter Sauerstoff und zieht man noch die Thatsache in Betracht, dass nicht nur die Electricität, sondern auch gewichtige Materien, wie z. B. der Phosphor durch blosse Berührung eine solche Zustandsveränderung im gewöhnlichen Sauerstoffgas zu bewerkstelligen vermögen, so darf man wohl vermuthen, dass auch metallische Körper, z. B. das Quecksilber, Silber u. s. w. ein ähnliches Vermögen besitzen möchten. Und indem ich nun wirklich annehme, dass diese Metalle den mit ihnen in Berührung tretenden Sauerstoff allotropisiren und den Einfluss, durch den sie diese Zustandsveränderung bewirken, katalytische Thätigkeit nenne, kann ich mit dem verstorbenen Chemiker sagen, dass die durch Quecksilber u. s. w. verursachte Bläuung oder Oxygenation der Guajaktinctur eine katalytische Erscheinung sei.

Allein so lange uns noch unbekannt ist, worauf die allotropischen Zustände des Sauerstoffes beruhen, so lange begreifen wir auch nicht, wie die Electricität, der Phosphor, das Platin u. s. w. den unthätigen Sauerstoff in thätigen überführen, und deshalb ist es auch so ziemlich gleichgültig, durch welchen Ausdruck wir unsere Unwissenheit bezeichnen wollen: ob durch „katalytische Kraft", „Contactswirkung", „allotropisirende Thätigkeit" oder anders wie.

Es würde diese Mittheilung sehr unvollständig sein, wenn ich nicht noch des Verhaltens gedächte, welches die oxydirbaren Metalle: Zink, Kadmium, Blei, Zinn, Wismuth, Eisen, Antimon und Arsen zur frischen Guajaktinctur zeigen.

Wird eines dieser Metalle im zertheilten Zustande mit Guajaklösung und Sauerstoffgas oder atm. Luft auch noch so lange geschüttelt, so bläut sich jene nicht im Mindesten, wohl aber wird die auf irgend eine Weise (z. B. durch Bleisuperoxyd) gebläute Tinctur beim Schütteln mit den gesammten Metallpulvern

rasch entfärbt, genau so, wie auch die wässerige Jodstärke durch dieselben Metalle entbläut wird.

Der Grund der Entbläuung beider Flüssigkeiten ist in der That auch der gleiche: denn in dem einen Fall entzieht das Zink u. s. w. dem blauen gelösten Guajak seinen erregten Sauerstoff, in dem andern Fall der blauen Jodstärke ihr Jod.

Hieraus erhellt, dass die oxydirbaren Metalle, auch wenn sie an und für sich wie Platin, Gold u. s. w. erregend auf den Sauerstoff einwirken sollten, dennoch die Guajaktinctur nicht bläuen könnten; denn weil sie den im blauen Guajak vorhandenen erregten Sauerstoff bereitwilligst aufnehmen, würden sie den von ihnen selbst erregten Sauerstoff nicht dem gewöhnlichen Sauerstoff zu überlassen vermögen, sondern sich mit ihm chemisch verbinden. Ich habe unlängst die Vermuthung geäussert, dass der langsamen Oxydation aller Körper eine Zustandsveränderung des gewöhnlichen Sauerstoffgases vorausgehe, ähnlich derjenigen, welche die langsame Verbrennung des Phosphors zur Folge hat und ich bin deshalb geneigt anzunehmen, dass auch die Oxydation, welche viele Metalle schon bei gewöhnlicher Temperatur in der atm. Luft erleiden, nicht durch gewöhnlichen, sondern allotropischen Sauerstoff verursacht werde.

(Fortsetzung folgt.)

XVI.

Kleinere Mittheilungen.

Von

C. F. Schönbein.

I.

Ueber die frische Guajaktinctur als Mittel die Anwesenheit leicht oxydirbarer Metalle im Quecksilber zu erkennen.

In der voranstehenden Abhandlung ist angegeben worden, dass die oxydirbaren Metalle, Zink, Zinn, Blei u. s. w. die durch Ozon, Bleisuperoxyd u. s. w. gebläute Guajaktinctur beim Schütteln wieder entfärben, insofern diese Metalle mit dem er-

regten Sauerstoff, welcher die Ursache der blauen Färbung der Harzlösung ist, chemisch sich verbinden.

Andererseits habe ich gezeigt, dass frische ungefärbte Guajaktinctur, mit vollkommen reinem Quecksilber und atm. Luft geschüttelt, sich auf das Tiefste bläut.

Enthält nun dieses Metall auch nur sehr kleine Mengen Zink, Blei u. s. w., so entfärbt es die gebläute Tinctur, wenn man beide Flüssigkeiten lebhaft mit einander schüttelt, und zwar rascher oder langsamer, je nach dem Grade der Verunreinigung des Quecksilbers durch ein leicht oxydirbares Metall. Aus den gemachten Angaben wird die sonderbar scheinende Thatsache erklärlich, dass manches Quecksilber die gebläute Guajaktinctur anfänglich entfärbt, aber bei fortgesetztem Schütteln mit Luft wieder bläut. Ist nämlich die Menge des in einem solchen Quecksilber enthaltenen oxydirbaren Metalles sehr klein, so reicht der in der blauen Tinctur vorhandene Sauerstoff hin, um dieselbe (d. h. das oxydirbare Metall) zu oxydiren und aus dem Quecksilber zu entfernen. Ist dies geschehen, so wirkt das reine Quecksilber erregend auf den Sauerstoff ein und wird in Folge hiervon die entfärbte Tinctur wieder gebläut. Hieraus folgt, dass Quecksilber, welches die ungefärbte frische Guajaktinctur beim Schütteln mit Luft nicht sofort bläut, oder aber die gebläute Tinctur entfärbt, nicht rein ist, sondern ein oxydirbares Metall enthält.

II.

Ueber das Verhalten des oxygenirten Terpentinöles zum Guajak.

Das Guajakharz ist in oxygenirtem, wie in sauerstofffreiem Terpentinöl löslich, obwohl nicht reichlich, und diese Lösung ist farblos, wenn bei gewöhnlicher Temperatur gemacht. Wird aber das guajakhaltige oxygenirte Terpentinöl erwärmt, so färbt sich die Flüssigkeit blau, gerade so wie dies ein Gemenge von frischer Guajaktinctur und oxygenirtem Oele bei erhöheter Temperatur thut. Wie ich schon neulich anführte beruht dies darauf, dass der im Terpentinöl enthaltene erregte Sauerstoff erst in der Wärme mit Guajak sich verbindet. Ich habe indessen bemerkt, dass langsam und schwach die frische Guajaktinctur durch oxygenirtes Oel auch in der Kälte gebläut wird.

III.

Ueber die Umwandlung der schweflichten Säure in Schwefelsäure durch oxygenirtes Terpentinöl.

Meinen frühern Angaben gemäss wird die schweflichte Säure durch oxygenirtes Terpentinöl augenblicklich in Schwefelsäure verwandelt.

Wendet man möglichst stark mit Sauerstoff beladenes Terpentinöl, z. B. von 60° — 70° (siehe dieses Journal Bd. 53. p. 65.) und möglichst concentrirte wässerige schweflichte Säure bei einem solchen Versuch an, so erhitzen sich die gemischten Flüssigkeiten sehr stark, was beweist, dass bei der Oxydation der schweflichten Säure zu Schwefelsäure noch eine merkliche Menge von Wärme entbunden wird. Schon Terpentinöl von 18 — 20° erwärmt sich bei der Vermischung mit wässeriger schweflichter Säure ziemlich stark, und kaum wird es der Bemerkung bedürfen, dass schweflichtsaures Gas, in stark oxygenirtes Terpentinöl geleitet, eine beträchtliche Wärmeentwicklung verursacht.

IV.

Ueber die Zerstörung der Pflanzenfarben durch Phosphor.

Schon längst ist von mir die Thatsache ermittelt worden, dass die Pflanzenfarben durch das Ozon, wie durch das Chlor zerstört werden, und neulich habe ich angegeben, dass mit einem Theil Phosphor 490 Theile meiner Normal-Indigo-Lösung entbläut werden können, wenn man nämlich beide mit atm. Luft oder Sauerstoffgas zusammen schüttelt. Diese Indigozerstörung beruht natürlich darauf, dass unter den angegebenen Umständen Ozon erzeugt wird.

Deshalb ist es möglich in ähnlicher Art auch andere organische Farbstoffe rasch zu zerstören,

Zu diesem Behufe bringe ich in einen litergrossen Kolben ein zolllanges Stück Phosphor und etwa 100 Gramme eines wässerigen Auszuges von Blauholz, Lakmus, Cochenille u. s. w., erhitze bis der Phosphor geschmolzen, verschliesse den Kolben und schüttle nun die Flüssigkeit mit der im Gefässe befindlichen atm. Luft lebhaft zusammen. In kurzer Zeit wird unter diesen Umständen der gelöste Sauerstoff gerade so zerstört sein, als ob er mit Chlor behandelt worden wäre.

Da manches rothe in Wasser gelöste Pigment bei Zusatz von Säure eine gelbe Färbung annimmt und in diesem Falle namentlich der Auszug des Blauholzes (Campechenholz) ist, so muss man nicht glauben, dass das Gelbwerden, welches beim Schütteln des genannten Decoctes oder anderer Farbenauszüge mit Phosphor und atm. Luft anfänglich eintritt, auch schon eine völlige Zerstörung des Pigmentes andeute. Die sich unter den erwähnten Umständen bildende phosphorichte und Phosphorsäure verursacht zuerst diese Farbenveränderung, was daran erkannt wird, dass die gelb gewordene Flüssigkeit durch Alkalien sich wieder röthen lässt. Bei fortgesetztem Schütteln des erwärmten Farbeauszuges mit Phosphor und atm. Luft tritt jedoch bald der Zeitpunct ein, wo das Pigment wirklich zerstört ist, d. h. durch kein Mittel mehr zum Vorschein sich bringen lässt.

V.

Ueber die Einwirkung der schweflichten Säure auf Blumenfarbstoffe.

Seit meiner letzten, diesen Gegenstand betreffenden Mittheilung habe ich noch eine grosse Zahl blauer und rother Blumen aus den verschiedensten Pflanzenfamilien der Einwirkung der gasförmigen schweflichten Säure unterworfen, und keine einzige darunter angetroffen, die sich wie die Blüthen der Cactusarten verhalten hätte. Alle wurden durch besagte Säure gebleicht, ihre Farbe aber auch durch die Mittel wieder hergestellt, deren ich neulich erwähnte. Ich habe ferner gefunden, dass der rothe Farbestoff, welcher zur Herbstzeit in den Blättern vieler Pflanzen, z. B. der canadensischen und unserer eigenen blaue Früchte tragenden Rebe auftritt, sich gerade so, wie die blauen und rothen Blumenpigmente zur schweflichten Säure verhält. Blätter der besagten Art bleichen sich in der gasförmigen Säure sehr rasch aus, werden aber durch Ozon, Schwefelwasserstoffgas u. s. w. wieder geröthet. Der wässerige rothe Farbenauszug der Blätter der canadensischen Rebe ist ganz besonders empfindlich gegen wässerige schweflichte Säure, von welcher einige wenige Tropfen hinreichen, um eine verhältnissmässig grosse Menge besagten Auszuges zu entfärben. Wie die durch schweflichte Säure entfärbte Rosentinctur in der Wärme

sich wieder röthet, so auch unser durch das gleiche Mittel entfärbter Auszug.

Auch mit den gelben Blumen habe ich meine Versuche fortgesetzt und es ist mir dabei noch keine vorgekommen, welche durch schweflichtsaures Gas nach Art der blauen oder rothen Blüthen u. s. w. gebleicht worden wäre; alle haben sich längere Zeit hindurch unverändert in diesem Medium erhalten.

Ich habe neulich bemerkt, dass mit Hülfe der schweflichten Säure leicht zu ermitteln sei, ob die Färbung einer Blume u. s. w. von nur einem Pigmente oder zweien herrühre, d. h. ob die Blume ausser einem blauen oder rothen Farbestoff noch einen gelben enthalte.

Wendet man dieses Prüfungsmittel z. B. auf die rothgewordenen Blätter der canadensischen Rebe an, so zeigt es sich, dass selbst die am tiefsten und reinsten gerötheten Blätter noch ein gelbes Pigment enthalten. In dieser Beziehung sind jedoch die Dahlien besonders belehrend. Manche rothe Arten werden in gasförmiger schweflichter Säure rein weiss, andere ebenfalls roth, aber anders schattirt mehr oder weniger lebhaft gelb.

Die unendliche Mannigfaltigkeit der Schattirungen, welche die Blumen dieser Gartenpflanze zeigen, bildet daher eine lange Farbenleiter, deren äusserste Sprossen gelb und roth sind, und deren Mittelsprossen aus beiden bestehen. Man könnte deshalb auch sagen, dass eine Dahlie, die ein rothes und gelbes Pigment enthält, eine Doppelblume sei, in welcher ein rothes und gelbes Individuum durch einander geschoben sind.

Dadurch, dass man die durch schweflichte Säure verhüllten Blumenfarben an beliebigen Stellen der gebleichten Blumenblätter vermittelst oxygenirten Citronen- oder Terpentinöles wieder herstellen kann, lassen sich natürlich die mannichfaltigsten und wunderlichsten Farbenschattirungen in Dahlien und andern Blumen hineinzeichnen, zu welchem Behufe man einen kleinen Pinsel anwendet, den man in besagte Oele taucht. Da es leicht ist, in Flaschen mit weiter Mündung und gefüllt mit gasförmiger schweflichter Säure, Dahlien u. s. w. unverletzt und rasch am Stock zu bleichen, so kann man artige Spielereien machen und namentlich Blumenfreunde durch nie gesehene Farbenspielarten necken und überraschen.

Schliesslich noch ein Wort über die Wiederherstellung der

durch schweflichte Säure gebleichten blauen und rothen Blumenfarben. Wird dieselbe durch Ozon, oxygenirtes Terpentinöl, Chlor u. s. w. bewerkstelliget, so beruht diess, wie neulich bemerkt worden, auf einer Ueberführung der schweflichten Säure in Schwefelsäure, welche letztere mit dem Pigment eine gefärbte Verbindung bildet, die so wieder hergestellten Blumenfarben lassen sich durch schweflichte Säure nicht zum zweiten Male bleichen, da die schwächere Säure die stärkere nicht vom Pigment abzuscheiden vermag.

Anders verhält sich aber die Sache, wenn zur Wiederherstellung der Blumenfarben anstatt oxydirender Agentien Schwefelwasserstoffgas angewendet wird. In diesem Falle wird die schweflichte Säure zerstört, indem deren Sauerstoff mit dem Wasserstoff des Hydrothiones sich verbindet und dadurch das Pigment in Freiheit gesetzt; und eben deshalb lässt sich auch eine auf diesem Wege hergestellte Blumenfarbe durch schweflichte Säure wieder gerade so gut, als diejenige einer frischen Blume bleichen. Ich habe eine rothe Aster in kurzer Zeit zwanzig Male hintereinander gebleicht und wieder gefärbt dadurch, dass ich die Blume das eine Mal in eine mit gasförmiger schweflichter Säure gefüllte Flasche brachte, das andere Mal in ein mit Schwefelwasserstoffgas beladenes Gefäss, jedesmal so lange wartend, bis die Färbung gänzlich verschwunden oder völlig wieder hergestellt war.

XVII.

Bericht über die in den Jahren 1849—51 auf dem Nickelwerke Klefva in Schweden angestellten Versuche, um die daselbst vorkommenden nickelhaltigen Magnetkiese auf Nickel zu bearbeiten.

Von

B. G. Bredberg.

Zweite Abtheilung.

Als Fortsetzung der frühern Mittheilungen (d. Journ. LIII. 242.) folgen hier die *Nickelstein-Arbeiten* in den Jahren 1849, 50 und 51 bei dem Nickelwerke Klefva. Hierbei muss ich bemerken, dass bis April 1849 diese Arbeiten in einem Schachtofen von kleinen Dimensionen und von unzweckmässiger Construktion betrieben wurden. Die in diesem Ofen vorgenommenen Campagnen sind auch für sich summarisch angegeben, um eine Vergleichung mit dem neuen grösseren Ofen bewirken zu können.

Mit dem alten Ofen wurden bis April 1849 fünf Campagnen gemacht. In diesen fünf Campagnen, die zusammen in 83 Tagen ausgeführt wurden, verarbeitete man:

Gerösteten nickelhaltigen Magnetkies	5168	Centner
Gepulverten Quarz	1716	„

In zusammen 83 Tagen erhielt man:

nickelhaltigen Stein	1168	Centner

mit einem Kohlenverbrauch von 551 Lasten à 12 Tonnen.

Im Durchschnitt also:

in 24 Stunden durchgeschmolzen 84 Centner Schmelzgut
„ „ „ Stein-Produktion 14 Centner.

Die Campagnen 1849 im *neuen grösseren Ofen* waren zwei und bei diesen wurden in 74 Tagen mit 923 Lasten Koh-

---

Eine Last = 12 *Tonnen*. *Eine Tonne* = 5,6 Schwedische Kubikfuss

len à 12 Tonnen: 19,312 Centner Schmelzgut (Erz, Quarz und Schlacken) durchgeschmolzen, wobei man erhielt 4,320 Centner *Stein* mit einem Gehalt von Nickel 6—7 p. C.

Im Durchschnitt also bei dem neuen Ofen:
in 24 Stunden durchgeschmolzen 260 Centner Schmelzgut,
„ „ „ erhaltener Stein 48 Centner.

Der Kohlenaufwand des neuen und alten Ofens in Hinsicht der Steinproduktion verhielt sich = 10 : 22, und der Erfolg zeigte sich also dem neuen Ofen günstig.

Der *Röstofen* mit eisernen Platten wurde im Frühjahr 1850 aufgeführt und am 19. Juli in Betrieb gesetzt.

Die bis zu dieser Zeit in Schachtöfen vorgenommenen Concentrationsarbeiten mit in *gemauerten Stätten* geröstetem Stein fielen sehr ungünstig aus. Die Eisensauen konnten mit diesem Stein nie vermieden werden. Die Hoffnung, ein günstiges Resultat vom neuen Röstofen zu bekommen, wurden befriedigend erfüllt.

Bei einer Beschickung von

120 Pfd. Stein (in Pulver geröstet)
10 „ Quarz
180 „ Schlacke.
Sa. 310 Pfd.

wurden in einer Campagne vom 29. Juli bis 4. Octbr. 1850 = 77 Tage: 532 Centner Stein mit niedrigem Gehalt von Nickel *angereichert* und *concentrirt* zu 149 Centner reicherem Stein mit einem ungefähren Durchschnitt-Gehalt an

Nickel 30 p. C.
Kupfer 10 „

Als der erste Versuch mit Stein, in Pulver geröstet, zu schmelzen, konnte eigentlich das ökonomische Resultat keine besondere Aufmerksamkeit verdienen; es war aber doch von grosser Wichtigkeit, schon bei dieser ersten Campagne den ausserordentlich guten Gang des Ofens in Hinsicht der Sauberkeit der Schlacken zu erfahren.

Die Eisensauenbildung war *ganz* verschwunden und die Campagne konnte Monate lang ununterbrochen fortgetrieben werden.

Bei den späteren, im Jahre 1850 und 51 fortgesetzten Concentrationsarbeiten wendete man ohngefähr die nämlichen Beschickungsproportionen an, mit dem Unterschied, dass die älteren Vorräthe des in gemauerten Stätten gerösteten Steins

auch zugeschlagen werden. In ökonomischer Hinsicht war man wenigstens einen Schritt weiter gekommen durch die in dieser Zeit versuchte Methode *gleich bei der ersten Steinarbeit* einen an Nickel reicheren Stein zu produciren, um dadurch die Concentrationsarbeit etwas abkürzen zu können.

Dieser Zweck wird erreicht dadurch, dass das in offenen Pyramidalhaufen geröstete Erz zu Pulver gequetscht und als solches *nur einmal auf den eisernen Platten geröstet wurde, ehe es in die Roharbeit in Schachtöfen kam.*

Der Nickelgehalt des ersten Steins wurde dadurch bis auf das doppelte erhöht, und die Ersparniss an Arbeit und Kohlen war unverkennbar.

Mit diesen bis zum Frühjahr 1851 getriebenen Schmelzarbeiten war bis Anfang Juni ein Vorrath Speise von variirenden Gehalten an Nickel gesammelt.

Es ist eine wohlbekannte Thatsache, dass der geringe Eisengehalt der Speise ihren Werth oder Tauglichkeit für die Nickelfabrikation bestimmt, vorausgesetzt, dass die übrigen Bestandtheile sich auf Nickel, Kupfer und Schwefel beschränken, wie es bei der Klefva-Speise der Fall ist. Ich fand also bald, dass es für den merkantilen Zweck der chemischen Probe der Speise hinreichend sei, nur den *Eisengehalt* zu bestimmen; und zwar nach einer einfachen Methode, wodurch derselbe *nie zu niedrig* ausfallen konnte. Ist nämlich der Gehalt an Eisen ausgemittelt, so braucht man nur von dem übriggebliebenen Betrage den *beinahe constanten**) Schwefelgehalt abzuziehen, um durch eine einfache Rechnung und ohne zeitraubende und kostspielige Analysen, die Summe des Nickel- und Kupfergehaltes zu bestimmen. Diese Methode fand ich um so mehr zweckmässig bei den Concentrationsarbeiten, als es sich dabei um eine schnelle Abfertigung sehr zahlreicher Speiseproben handelte. Für diesen Zweck fand ich namentlich die Eigenschaft des kaustischen Ammoniaks anwendbar, den grössten Theil des Nickels und

*) Wie ich es in der mit einem ihrer jährlichen Preise von der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Stockholm im Jahre 1828 belohnten Abhandlung: *Ueber die chemische Zusammensetzung der sich bei den Schmelzprocessen bildenden Schwefelverbindungen* ausführlich erwiesen habe. (Siehe: Erdm. Journ. *f. techn. u. ökon.* Chem. V, 237.)

Kupfers in der Flüssigkeit aufgelöst zu halten, das Eisen dagegen *ganz vollständig* auszufällen.

Um das Eisen von dem zurückgebliebenen Nickel und Kupfer zu befreien, wird das Eisenpraecipitat noch nass vom Filtrum mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und aus der Flüssigkeit noch einmal mit kaustischem Ammoniak das Eisenoxyd ausgefällt. Diese Operation wird so oft wiederholt, bis die abfiltrirte Flüssigkeit vollkommen wasserhell ist. Dieses ist in der Regel schon bei der *dritten* Wiederholung der Operation der Fall.

Auf diese Weise ist man im Stande, in ein paar Stunden eine grosse Anzahl Proben auszuführen?

Als in technischer Hinsicht befriedigend, finde ich diese Methode den Eisengehalt zu bestimmen sehr zweckmässig bei der grossen Anzahl Proben, welche mit den bei den Concentrationsarbeiten schnell einander folgende Speiseausgüssen gemacht werden müssen, um zu erfahren, wie weit die Anreicherung der Speise vorgeschritten sei, d. h. *wie viel Eisen sie noch enthält.*

Aus der ammoniakalischen Flüssigkeit kann man nach bekannten Methoden den Kupfer- und Nickelgehalt, jeden für sich, abscheiden. Diese Operation ist auch nicht eher nöthig, als bis die Speise an den edlen Metallen so reich ist, dass sie in den Handel gebracht werden kann.

Der einzige Vorwurf, den man dieser Methode machen kann, ist, wie man leicht findet, dass sie den wahren Eisengehalt *etwas zu hoch* angiebt.

Nach dieser Methode wurden die Eisengehalte der im Frühjahre 1851 producirten Speise ausgemittelt. Diese Gehalte sind die Resultate einer grossen Anzahl mit verschiedenen Speiseposten angestellten Proben. Wie oben angegeben, ist *der ohngefähre Gehalt* an *Kupfer* und *Nickel* darnach berechnet.

Diese beiden Metalle sind für den Nickelfabrikanten anwendbar und müssen eben deswegen alle beide bei den Schmelzoperationen concentrirt werden. Der Schwefelgehalt ist zu 26 p. C. angenommen, wie auch die Analysen ihn in armen Speisen gegeben haben.

Die Gewichte der verschiedenen Speiseposten sind auch in der folgenden Tabelle aufgeführt:

Gewicht in schwed. Pfund.	Procentalischer Gehalt. Eisen.	Kupfer u. Nickel.
100	9 p. C.	64 p. C.
4500	14 „	60 „
3500	25 „	49 „
4300	30 „	44 „
16200	32 „	42 „
28600 Pfund.		

Dass die Proben oder Analysen von verschiedenen Bruchstücken oder Tafeln dieser Speise nie einen *sicheren Durchschnittgehalt* angeben können, sieht man bald ein. Einen zuverlässigen Durchschnittgehalt bekommt man nur bei der Pulverisirung des zu probirenden Speise-Quantums. Es ist möglich, dass man am Ende die Speise im *gepulverten Zustande* verkaufen muss, um den Gehalt zuverlässig bestimmen zu können; für den Transport hat jedoch die gegossene Tafel oder Platte den Vorzug.

Unter den oben genannten Speisequanta ist nicht gerechnet eine kleinere Post Speise, die im offenen Gaarheerde producirt wurde und wobei man zu einer kupferarmen Speise metallisches Kupfer, und für die Schlackenbildung gepulverten Quarz setzte. Bei dieser Operation wurde eine eisenreiche Gaarschlacke abgelassen, und das Product schien jedes andere zu übertreffen in seiner Anwendbarkeit für die Argentanfabrikation. Durch Kupferzusatz wird die Ausschlackung des Eisens ungemein befördert, und gleichzeitig der Eintritt des Nickels in die Schlacke verhindert. In dieser *kupferreichen* Nickelspeise wurde bei der chemischen Untersuchung ein Eisengehalt gefunden von kaum *zwei* p. C. und mehr als *siebzig* p. C. *Kupfer* und *Nickel zusammen*, ohngefähr die Hälfte von einem jeden dieser Metalle. Diese Speise ist in Farbe und Bruch dem natürlichen Schwefelkupfer ähnlich; bisweilen auch etwas ins Gelbe ziehend. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass dieses Product vorzugsweise von den Nickelfabrikanten als ein für ihre Fabrikation gutes Rohmaterial aufgenommen werden wird.

Klefva-Nickelwerk, am 15. Septbr. 1851.

(Fortsetzung folgt.)

XVIII.

Ueber die Einwirkung des salpetrigsauren Kalis auf das salpetersaure Kobalt.

Von

E. Saint-Èvre.

(*Compt. rend. XXXIII.* 166.)

Versetzt man eine Auflösung des salpetersauren Kobalts, welche durch Salpetersäure angesäuert ist, allmählich mit einer wässerigen Lösung von salpetrigsaurem Kali, so bemerkt man die Entwicklung einer beträchtlichen Menge Stickstoffoxyd, welche mit dem atmosphärischen Sauerstoff röthliche Dämpfe bildet. War die Flüssigkeit hinreichend concentrirt, so krystallisirt bald etwas salpetersaures Kali heraus; zu gleicher Zeit entfärbt sich die Flüssigkeit und scheidet einen krystallinischen pulverförmigen Körper aus, dessen schön gelbe Farbe der des *Jaune indien* gleicht.

Ich analysirte diese gelbgefärbte Substanz mit der nöthigen Sorgfalt nach einem Verfahren, welches wegen eigenthümlicher Umstände von den gewöhnlichen Methoden der Analyse abweichen musste. Die rohe Formel lässt sich in Aequivalenten durch

$$N_2O_{10}CoK$$

ausdrücken.

Die Reactionen dieses neuen Kobaltsalzes sind folgende:

Vertheilt man es in Wasser, so wird es in der Kälte durch Schwefelwasserstoff erst nach langer Zeit angegriffen. Chlor zersetzt es in der Kälte nicht. Um die den Kobaltsalzen eigenthümliche, rosenrothe Färbung wahrnehmen zu können, muss man es bis auf 100° erhitzen.

Es ist wasserfrei, bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser, in Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure ganz unlöslich, letztere beiden zersetzen es nur in der Siedehitze unter Entwicklung rother Dämpfe. Wird es lange Zeit mit Wasser gekocht, so löst es sich endlich mit rosenrother Farbe unter Entweichung saurer und farbloser Dämpfe. Die verdampfte Flüssigkeit liefert

ein neues, citrongelbes Salz, welches von ersterem verschieden ist.

Erhitzt man es in einer Glasröhre über einer Weingeistlampe und leitet man Wasserstoffgas darüber, so entweichen anfangs saure Dämpfe, zuletzt beträchtliche Mengen von Ammoniak. Löst man dann den Rückstand in Wasser wieder auf, so erhält man metallisches Kobalt und eine alkalische Flüssigkeit, welche Kobalt aufgelöst enthält.

Wird es in einem Strom von Stickstoff geglüht, so entweicht Stickstoffoxyd und der Rückstand ist ein schwarzes Oxyd, welches in Berührung mit Chlorwasserstoffsäure Chlor, und mit Oxalsäure Kohlensäure entwickelt.

Beim Kochen mit einer wässerigen Kalilösung hinterlässt es ein Oxyd von denselben Eigenschaften.

Nach den seit mehreren Monaten angestellten Versuchen scheint dieses neue Kobaltsalz eine für Künstler sehr schätzenswerthe Malerfarbe abgeben zu können.

Ich habe bis jetzt nur die Gewichtsverhältnisse der Elemente bestimmen können, aus welchen diese neue und eigenthümliche Verbindung besteht. Die Frage, in welchem Zustande der Oxydation sich der Stickstoff nnd das Kobalt befinden, werde ich in nächster Zeit zu beantworten suchen. Durch Anwendung von desoxydirenden Mitteln, wie schwefliger Säure und durch ein weiteres Studium der Reactionen dieses Doppelsalzes, werde ich hoffentlich bald in den Stand gesetzt sein, diese Frage zu lösen.

XIX.

Chemische Untersuchung der wichtigsten Kalksteine des Herzogthums Nassau.

Von

Professor Dr. *R. Fresenius.*

Die folgende Untersuchung der wichtigsten Kalksteine des Herzogthums Nassau unternahm ich im Auftrage des Herzoglich Nassauischen Staatsministeriums, Abtheilung des Innern. Sie hat

zunächst den Zweck, den chemischen Character der Kalksteine festzustellen, um deren Werth zu Land- und Wasserbauten, sowie zu andern technischen Zwecken beurtheilen zu können, ist jedoch auch — da die Analysen mit grösster Sorgfalt ausgeführt wurden — in naturwissenschaftlicher Beziehung von bleibendem Werthe, indem sie in Betreff der Entstehungsweise der Kalksteine manche Aufschlüsse bietet und so das reiche Material vermehrt, welches in dieser Hinsicht die geognostischen und paläontologischen Forschungen bereits geliefert haben und noch liefern werden.

Die Auswahl der Kalksteine, welche der Untersuchung unterworfen wurden, besorgten die Herren Oberbergrath Schapper und Baurath Görz in Wiesbaden und Herr Bauinspector Haas zu Diez. Die Stücke gingen mir genau bezeichnet zu. Die mineralogische Beschreibung der untersuchten Steine, bei welcher mich Herr Dr. F. Sandberger freundlichst unterstützte, gebe ich nur in soweit, als es zur Characterisirung derselben erforderlich ist. In Betreff der Lagerungsverhältnisse, der Versteinerungen, welche die Kalksteine führen etc. vergleiche: Uebersicht der geologischen Verhältnisse des Herzogthums Nassau von Dr. F. Sandberger, Wiesbaden bei Kreidel. 1847.

Zu etwa nöthiger späterer Vergleichung habe ich eine vollständige Serie derselben dem Museum in Wiesbaden übergeben.

Was das Verfahren der Untersuchung betrifft, so war dasselbe im Allgemeinen das folgende:

a) Ein grösseres Stück des Steins wurde gepulvert, das Pulver gleichmässig gemengt und bei 100° getrocknet.

b) Etwa zwei Grm. des Pulvers wurden in bedecktem Becherglase mit überschüssiger verdünnter Salzsäure behandelt, die Flüssigkeit zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salzsäure befeuchtet, dann mit Wasser erwärmt, der unlöslich bleibende Niederschlag abfiltrirt, geglüht und gewogen. Derselbe besteht aus Thon, Sand und etwas abgeschiedener Kieselsäure. Wo es nöthig erschien, bestimmte man die letztere durch Auskochen des Rückstandes mit verdünnter Natronlauge.

c) Die salzsaure Lösung wurde mit Chlorwasser, dann mit Ammon versetzt und in mässiger Wärme einige Zeit stehen gelassen. — Der entstandene Niederschlag (welcher neben Eisen

oxyd-, Manganoxyd- und Thonerdehydrat auch die etwa vorhandene Phosphorsäure enthielt) wurde abfiltrirt, aufs Neue in verdünnter Salzsäure gelöst und nach Zusatz von Chlorwasser wiederum mit Ammon gefällt. Der so erhaltene Niederschlag wurde nun vollständig ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen, und, wo es noch erforderlich war, auf die Art seiner Bestandtheile geprüft*). Eine Trennung der durch Ammon fällbaren Bestandtheile wurde nur bei einigen Kalksteinen vorgenommen.

d) Die von der ersten und zweiten Fällung mit Ammon abfiltrirten Flüssigkeiten wurden vereinigt, mit oxalsaurem Ammon gefällt und 12 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde der oxalsaure Kalk abfiltrirt, durch regelrechtes Glühen in kohlensauren Kalk übergeführt und dieser gewogen.

e) Die von dem oxalsauren Kalke abfiltrirte Flüssigkeit wurde — meistens nach vorhergegangenem starken Eindampfen — mit Ammon und phosphorsaurem Natron versetzt und der Niederschlag von phosphorsaurer Ammonmagnesia nach 12 oder 24 Stunden abfiltrirt. Nach geeignetem Auswaschen mit ammonhaltigem Wasser wurde derselbe geglüht und gewogen.

f) Bei den fetten Kalken wurde in der Regel aller Kalk als kohlensaurer und alle Magnesia als kohlensaure berechnet und eine besondere Kohlensäurebestimmung nicht vorgenommen. Wo aber eine solche nothwendig erschien, führte man sie bald in dem in meiner Anleitung zur quantitativen Analyse, 2. Aufl. S. 209 beschriebenen Apparate durch Zersetzung des Kalksteines mit Salpetersäure, bald nach der Schaffgotsch'schen Methode durch Glühen mit Boraxglas aus.

g) Das dem Thon und den Hydraten des Eisen- und Manganoxyds entsprechende Wasser (welches bei 100° nicht ent-

*) Die doppelte Fällung mit Ammon mag vielleicht Manchem unnöthig erscheinen; sie ist jedoch unerlässlich nothwendig, wenn die Bestimmung der durch Ammon fällbaren Bestandtheile irgend richtig werden soll, denn beim ersten Abfiltriren des Niederschlages schlägt sich aus der ammoniakalischen concentrirten Kalklösung meist so viel kohlensaurer Kalk mit nieder, dass die geringe Menge des Eisenoxyds etc. leicht doppelt so gross ausfallen kann, als sie ist, wenn man den Niederschlag ohne Weiteres glüht und wägt.

weicht), die Kohlensäure, welche an Eisen- und Manganoxydul gebunden ist, sowie die geringen Spuren von Alkalien, von Phosphorsäure und anderen etwa noch vorhandenen Stoffen wurden bei der vorliegenden Untersuchung nicht quantitativ bestimmt. — Eine genaue Untersuchung in dieser Beziehung, sowie in Hinsicht auf das Verhältniss zwischen Mangan- und Eisenoxydul, auf die beim Auflösen mancher Steine zurückbleibende kohlige Materie etc. etc. wird den Gegenstand einer zweiten Abhandlung bilden.

b) Die Bestimmung des specifischen Gewichtes wurde mit grossen Stücken durch Abwägen in Luft, dann in Wasser bei 18°C. vorgenommen. Man liess hierbei die Stücke so lange in dem Wasser, bis sie keine Luftbläschen mehr entwickelten und vollendete erst dann die Wägung. —

Die Analysen selbst sind zum grösseren Theil von meinen Assistenten und den Schülern meines Laboratoriums, aber alle unter meinen Augen ausgeführt worden; und zwar haben mich bei der umfangreichen Arbeit folgende Herren unterstützt*):

Herr Przihoda von Johannisberg, früher Assistent bei mir, (Nr. 1, 3, 5, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20), Herr Köpp von Biebrich, Assistent, (Nr. 2), — Herr Wildenstein von Aachen, Assistent, (Nr. 23. c., 28, 29, 30, 31, 32 und 38), — Herr Schneider von Landau, (Nr. 6), — Herr Herborn von Wiesbaden (Nr. 4), — Herr Frisch aus Paris (Nr. 23. b., 24, 25, 26, 27), — Herr Leyendecker von Wiesbaden (Nr. 33), — Herr Schaffner von Frankfurt a. M. (Nr. 23. a.), — Herr von Seckendorf aus Gera, (Nr. 7), — Herr Philippi von Wiesbaden, (Nr. 37), — Herr Fränkel aus Elberfeld, (Nr. 40), — Herr Fuchs von Kreuzkirche bei Neuwied, (Nr. 39), — Herr Bergsträsser von Darmstadt, (Nr. 34). —

Nr. 1. Grauer Kalk vom linken Elbufer unterhalb Hadamar im sogenannten Steinchen, aus dem Bruche des Kalkbrenners Reinhard *zu Hadamar.*

---

*) Die in Klammern beigefügten Zahlen beziehen sich auf die Nummern der Kalksteine, deren Analyse die einzelnen Herren ausgeführt haben.

Feinkörnig krystallinischer Dolomit des Stringocephalenkalks, grau, hie und da bräunlich, mit wenigen durch Eisenoxydhydrat braungefärbten Kalkspathadern. Spec. Gew. 2,81.

Nr. 2. Weniger grauer Kalk, ebendaher.

Feinkörnig krystallinischer Dolomit des Stringocephalenkalks, grau, braungesprenkelt. Hie und da Adern und kleine Höhlungen zeigend, welche Kalkspath- und Braunspathkrystalle enthalten und von Manganoxyden braun gefärbt sind. Spec. Gew. 2,77.

	1	2
Kohlensaurer Kalk	57,68	55,69
Kohlensaure Magnesia	40,63	42,21
Eisenoxydul und Oxyd, Maganoxydul und Oxyd und Spuren von Thonerde	0,60	1,30
Thon und Sand	0,46	0,58
Wasser, an Eisen- und Manganoxydul gebundene Kohlensäure, Alkalien und Verlust . . .	0,63	0,22
	100,00	100,00

Nr. 3. Weisser Kalk vom linken Elbufer, unterhalb Hadamar.

Gleichförmig grauer, sehr feinkörniger, fester Stringocephalenkalk, sparsam mit Kalkspathadern durchzogen, hie und da von Eisenoxydhydrat braungelb. Spec. Gew. 2,706.

Nr. 4. Grauer Kalk, vom rechten Elbufer in der Gemarkung Niederzeuzheim, aus dem Bruche unweit der Gemarkungsgrenze gegen Hadamar.

Hell röthlich grauer, grobkörniger, fester, Versteinerungen führender Stringocephalenkalk, von zum Theil dicken Kalkspathadern durchzogen, welche in der Mitte weiss, an den Rändern von Eisenoxydhydrat braungelb sind. Spec. Gew. 2,705.

Nr. 5. Grauer Kalk von dem Felsenkopf oberhalb Hadamar an der Renneroder Chaussée.

Röthlichweisser, grobkörniger, sehr krystallinischer, fester Stringocephalenkalk, mit häufigen heller und dunkler rothen Stellen. Spec. Gew. 2,701.

	3	4	5
Kohlensaurer Kalk	98,52	98,11	97,46
Kohlensaure Magnesia	0,91	0,83	0,41
Eisenoxydul, Manganoxydul, Spuren von Thonerde	0,13	0,42	0,40
Thon und Sand	0,19	0,37	1,23
Wasser, an Eisen- und Manganoxydul gebundene Kohlensäure, Alkalien und Verlust	0,25	0,27	0,50
	100,00	100,00	100,00

Nr. 6. Grauer Kalk aus dem Eckhartsgraben unterhalb Staffel oder oberhalb Oranienstein auf dem rechten Lahnufer.

Grauer Dolomit des Stringocephalenkalks mit sparsamen braunen Adern, auf Kluftflächen Manganoxyde führend, körnig krystallinisch. Spec. Gew. 2,82.

Nr. 7. Grauer Kalk vom rechten Lahnufer, dem Oraniensteiner Hofhaus gegenüber, aus dem Bruche des Maurermeisters Balzer *zu Diez.*

Hell-röthlich-grauer, grobkörnig-krystallinischer Dolomit des Stringocephalenkalkes, hie und da mit kleinen Braunspathkrystalle enthaltenden Höhlungen und sparsam von röthlichen Adern durchzogen. Spec. Gew. 2,77.

	6	7
Kohlensaurer Kalk	54,98	54,59
Kohlensaure Magnesia	43,71	44,07
Eisenoxydul und Oxyd, Manganoxydul und Oxyd und Spuren von Thonerde	0,49	0,42
Thon und Sand	0,35	0,44
Wasser, an Eisen- und Manganoxydul gebundene Kohlensäure, Alkalien und Verlust	0,47	0,48
	100,00	100,00

Nr. 8. Weisser Kalk vom rechten Lahnufer, unterhalb dem Oraniensteiner Hofhaus, aus dem Bruche des Maurermeisters Balzer *zu Diez.*

Feinkörniger, dunkelgrauer, fester Stringocephalenkalk mit undeutlicher Schiefersructur, sparsam von Kalkspathadern durchzogen. Die Farbe geht etwas ins Violette. Hie und da finden sich durch Eisenoxydhydrat braungelbe Stellen. Spec. Gew. 2,70.

Nr. 9. Weisser Kalk aus dem Bruche des Philibar, *nahe bei dem Bruche Nr. 8.*

Hell blaugrauer, feinkörniger, fester Stringocephalenkalk, hie und da von gröberen Kalkspathadern durchzogen. Anlage zur Schieferstructur wie bei 8. Spec. Gew. 2,709.

	8	9
Kohlensaurer Kalk	98,43	99,34
Kohlensaure Magnesia	0,51	0,68
Eisenoxydul, Manganoxydul, Thonerde .	0,12	Spur.
Thon und Sand	0 94	Spur.
	100,00	100,02

Nr. 10. Grauer Kalk aus dem Bruche an der Heisterbach, an deren Einfluss in die Lahn bei Diez.

Feinkörniger, violett-grauer Dolomit des Stringocephalenkalkes, mit Anlage zu parallelopipedischer Absonderung; auf den Spaltungsflächen gelb und braungelb. Spec. Gew. 2,77.

Nr. 11. Grauer Kalk aus einem Bruche unterhalb dem St. Petersfelsen bei Diez.

Etwas grobkörniger, deutlich krystallinischer, röthlich weissgrauer Dolomit des Stringocephalenkalkes, hie und da von rothen Adern durchzogen, zeigt häufige kleine Höhlungen, in denen Kalk- und Braunspathkrystalle sitzen und die von Manganoxyden braun gefärbt sind. Spec. Gew. 2,74.

	10	11
Kohlensaurer Kalk	54,89	56,67
Kohlensaure Magnesia	44,48*)	42,55*)
Eisenoxydul und Oxyd, Manganoxydul und Oxyd, Thonerde	0,22	0,20
Thon und Sand	0,41	0,58
	100,00	100,00

Nr. 12. Grauer Kalk vom rechten Lahnufer, an dem Weg längs der Lahn, bei Steeten, Amts Runkel.

Feinkörniger, schön fleischrother Dolomit des Stringocephalenkalkes, hie und da von Braunspathadern durchzogen, welche von Manganoxyden dunkelbraun gefärbt sind, mit krystallisirtem und stalaktischem Braunspath. Spec. Gew. 2,78.

Nr. 13. Grauer Kalk vom rechten Lahnufer bei Dietkirchen, auf dem Wege nach Dehren, Amts Limburg.

---

*) Die Quantitäten der kohlensauren Magnesia sind aus dem Verlust bestimmt. Direct wurden erhalten bei 10) 44,59, — bei 11) 42,88

Grauweisser Dolomit des Stringocephalenkalkes, braun gesprenkelt, hie und da gelb, feinkörnig-krystallinisch mit grossen Kalkspathdrusen, von feinen braunen Adern durchzogen. Spec. Gew. 2,78.

Nr. 14. Grauer Kalk von Hasselbach, Gemarkung Gaudernbach, Amts Weilburg, aus dem Bruche des Friedrich Kurz.

Feinkörniger gelblich-grauer Dolomit des Stringocephalenkalkes, von grossen Drusenhöhlungen durchzogen, in welchen Kalkspathkrystalle, mit Manganschaum überzogen, sitzen; im Beginn der Verwitterung. Spec. Gew. 2,77.

	14	13	12
Kohlensaurer Kalk	53,58	56,23	56,79
Kohlensaure Magnesia	42,63	43,11	42,15*)
Eisenoxyd und Oxydul, Manganoxyd und Oxydul, Thonerde	0,81	0,38	0,38
Thon und Sand	2,35	0,13	0,68
Wasser, an Eisen- und Manganoxydul gebundene Kohlensäure, Alkalien u. Verlust	0,63	0,15	—
	100,00	100,00	100,00

Nr. 15. Grauer Kalk von Heckholzhausen, District Erlich, aus dem Bruche des Phil. Friedr. Brückel.

Bräunlich-grauer, feinkörnig krystallinischer Stringocephalenkalk, Spec. Gew. 2,62.

Nr. 16. Grauer Kalk aus der Gemarkung Obershausen, District Höll, Amts Weilburg, aus dem Bruche des Heinr. Weimar.

Schwarzgrauer, feinkörnig-krystallinischer Stringocephalenkalk, sehr gleichförmig, nur hie und da von dünnen Kalkspathadern durchzogen. Spec. Gew. 2,71.

	15	16
Kohlensaurer Kalk	89,80	86,54
Kohlensaure Magnesia	3,81	1,46
Eisenoxydul und Oxyd, Manganoxydul und Oxyd, Thonerde	2,25	0,99
Thon und Sand	3,51	11,30**)
Wasser, an Eisen- und Manganoxydul gebundene Kohlensäure, Alkalien und Verlust	0,63	—
	100,00	100,29

*) Aus dem Verlust bestimmt. Direct wurden erhalten 42,55%.

**) Enthält Kohle.

Nr. 17. Weisser Kalk aus der Gemarkung Edelsberg, District Kalkhecke, Amts Weilburg, aus dem Bruche des Philipp Ernst.

Hellgrauer, harter Stringocephalenkalk, gleichartig in der Masse, Bruch splittrig, ins Muschlige. Spec. Gew. 2,70.

Nr. 18. Grauer Kalk aus der Gemarkung Edelsberg, District Sprung, Amts Weilburg, aus dem Bruche des Ph. Ernst.

Grauer, gelbbrauner bis schmutzig gelber Stringocephalenkalk, hie und da mit rothen Adern. Spec. Gew. 2,62.

	17	18
Kohlensaurer Kalk	98,34	97,14
Kohlensaure Magnesia	0,80	0,50
Eisenoxydul und Oxyd, Manganoxydul und Oxyd, Thonerde	0,21	0,32
Thon und Sand	0,41	1,39
Wasser, an Eisen- und Manganoxydul gebundene Kohlensäure, Alkalien und Verlust	0,24	0,65
	100,00	100,00

Nr. 19. Grauer Kalk aus der Gemarkung Weinbach, District Geiersberg, Amts Weilburg, aus dem Bruche des Graubner.

Weisslich grauer feinkörnig-krystallinischer Dolomit des Stringocephalenkalkes, mit eingesprengtem Kalk- und Braunspath, hie und da mit Spuren von Malachit. Spec. Gew. 2,71.

Nr. 20. Weisser Kalk aus der Gemarkung Weinbach, District Schiessköppel, Amts Weilburg, aus der Grube des Graubner.

Fester Stringocephalenkalk, blaugrau, hie und da ins Röthliche übergehend. Spec. Gew. 2,76.

	19	20
Kohlensaurer Kalk	56,40	94,96
Kohlensaure Magnesia	40,75	3,99
Eisenoxydul und Oxyd, Manganoxydul und Oxyd, Thonerde	1,18	0,46
Thon und Sand	1,40	0,47
Wasser, an Eisen- und Manganoxydul gebundene Kohlensäure, Alkalien u. Verlust	0,27	0,12
	100,00	100,00

Nr. 21. Weisser Kalk aus der Gemarkung Aumenau, District Schamberg, Amts Weilburg, aus dem Bruche des Christian Fuchs *in Elkerhausen.*

Kalkschalstein mit in Kalkspath umgewandelten Enkriniten; hellgrau, hie und da roth, braun und schmutzig violet. Spec. Gew. 2,65.

Kalk	43,08	
Magnesia	0,21	
Eisenoxydul und Oxyd	1,43	in Salzsäure löslich,
Manganoxydul und Oxyd		
Thonerde	0,52	
Kieselsäure	0,42	
Kieselsäure	9,63	Summa: 22,32, in Salzsäure nicht löslich.
Thonerde	7,02	
Eisen- und Manganoxyd	1,68	
Kalk, Magnesia und Alkalien	1,53	
Wasser	2,46	
Kohlensäure, Alkalien und Verlust	32,02	
	100,00	

Wäre der Kalk (43,08) gänzlich als kohlensaurer vorhanden, was nicht der Fall, da ein kleiner Theil an Kieselsäure gebunden ist, so entspräche seine Menge 76,9% kohlensaurem Kalk.

Nr. 22. Grauer Kalk aus der Gemarkung Aumenau, District Hochseh an der Lahn, Amts Weilburg, aus dem Bruche des Christian Fuchs.

Dunkelgrauer Stringocephalenkalk, hie und da von weissen Kalkspathadern durchzogen, enthält auf den Klüften Kalksinter. Spec. Gew. 2,74.

Kohlensaurer Kalk	94,04
Kohlensaure Magnesia	0,89
Eisenoxydul und Oxyd, Manganoxydul und Oxyd, Thonerde	0,51
Thon und Sand	3,89
Wasser, an Eisen- und Manganoxydul gebundene Kohlensäure, Alkalien und Verlust	0,67
	100,00

Nr. 23. Grauer Kalk von Bicken, Amts Herborn.

Grauer dichter, mit krummschaligen Schieferflächen durchzogener Kalkstein des Cypridinenschiefers.

Die folgenden Analysen beziehen sich auf drei verschiedene, petrographisch nicht unterscheidbare Stücke.

	a	b	c
Kalk	44,41	47,48	45,49
Magnesia	1,05	0,73	0,70
Eisenoxydul und Oxyd, Manganoxydul und Oxyd, Thonerde	1,90	0,90	1,44
Kohlensäure	34,40	nicht bestimmt	34,99
Kieselsäure	1,00	12,01	1,48
Thon und Sand	15,19		13,88
Wasser, an Eisen- u. Manganoxydul gebundene Kohlensäure, Alkalien und Verlust	2,05	nicht bestimmt	2,02
	100,00		100,00
Spec. Gewicht	2,71	2,712	2,706

Nr. 24. Weisser fetter Kalk von Merkenbach, Amts Herborn.

Schwarzgrauer Stringocephalenkalk, gleichmässig in der Masse. Spec. Gew. 2,702.

Nr. 25. Weisser sehr fetter Kalk von Medenbach Amts Herborn.

Grob krystallinischer Stringocephalenkalk, grauweiss, in's Röthliche, die gewöhnlichen Versteinerungen führend. Spec. Gew. 2,693.

	24	25
Kohlensaurer Kalk	91,93	98,59*)
Kohlensaure Magnesia	1,03	0,81
Eisenoxydul und Oxyd, Manganoxydul und Oxyd, Thonerde	0,48	0,21
Thon und Sand	6,25	0,39
Wasser, an Eisen- und Manganoxydul gebundene Kohlensäure, Alkalien und Verlust	0,31	—
	100,00	100,00

Nr. 26. Kalk aus dem Flörsheimer Gemeindebruch. Compacter, hellgrauer Litorinellenkalk. Spec. Gew. 2,604.

Nr 27. Kalk aus dem Flösheimer Gemeindebruch. Poröser, fast weisser Süsswasserkalk. Spec. Gew. 2,332.

	26	27
Kohlensaurer Kalk	97,06**)	93,65
Kohlensäure Magnesia	2,06	5,50
Eisenoxydul und Oxyd, Manganoxydul und Oxyd, Thonerde, Phosphorsäure	0,34	0,42
Thon und Sand	0,54	0,20
Wasser, an Eisen- und Manganoxydul gebundene Kohlensäure, Alkalien und Verlust	—	0,23
	100,00	100,00

*) Aus dem Verluste bestimmt, direct gefunden 98,87.

**) Aus dem Verlust bestimmt. Direct wurden erhalten 91,38.

*Nr. 28. Kalkstein aus dem Bruche hinter den Landhäusern am Mühlweg bei Wiesbaden**).

Gelblichgrauer Litorinellenkalk, oberste Schicht. Das untersuchte Stück bestand fast ganz aus conglomerirten Versteinerungen (*Litorinella acuta*). Spec. Gew. 2,41.

Nr. 29, 30, 31, 32, 33 und 34. Kalksteine aus dem westlich von der Spelzmühle gelegenen Steinbruche.

29. Heller, compacter Litorinellenkalk, ganz von Versteinerungen erfüllt. Spec. Gew. 2,34.

30. Gelbgrauer, compacter Litorinellenkalk, arm an Versteinerungen, drusig. Spec. Gew. 2,57.

31. Hellgelblichter, compacter Litorinellenkalk, etwas reicher an Versteinerungen als Nr. 30. Spec. Gew. 2,57.

32. Hellgelblich weisser Litorinellenkalk, reich an Versteinerungen. Spec. Gew. 2,50.

33. Plattenförmiger Litorinellenkalk aus der obersten Abtheilung, sehr compact, arm an Versteinerungen, auf den Klüften von Mangan- und Eisenoxyden beschlagen. Spec. Gew. 2,49.

34. Fester, grauer Litorinellenkalk, nicht sehr reich an Versteinerungen, entwickelt mit Salzsäure sehr übelriechende Kohlensäure. Spec. Gew. 2,54.

	28	29	30	31	32	33	34
Kohlensaurer Kalk	96,76	96,77	92,00	96,34	96,52	86,37	93,50
Kohlensaure Magnesia	1,05	1,24	1,98	1,24	1,38	1,05	1,53
Eisenoxydul u. Oxyd Manganoxydul u. Oxyd Thonerde, Phosphorsäure	1,18	0,36	1,01	0,40	0,35	1,21**)	1,33
Thon und Sand	0,57	0,88	4,27	1,26	0,98	10,48	1,85
Wasser, an Eisen- und Manganoxydul gebundene Kohlensäure, Alkalien und Verlust	0,44	0,75	0,74	0,76	0,77	0,89	1,79
	100,00	100.00	100.00	100,00	100,00	100,00	100,00

*) In Betreff der Lagerungsverhältnisse der in der Nähe Wiesbadens vorkommenden Kalke, der Versteinerungen, welche darin vorkommen etc., vergl. F. Sandberger über die geognostische Zusammensetzung der Umgegend von Wiesbaden. Jahrb. des Vereins für Naturkunde im Herzogthume Nassau. 6. Heft, S. 15.

**) Darin 0,27 Kieselsäure, — 0,46 Eisenoxyde (als Oxyd berechnet), — 0,18 Manganoxyde (als Oxydul berechnet), — 0,30 Thonerde und Phosphorsäure.

Nr. 35, 36, 37. Sogenannter Hahner Kalk, aus einem zwischen dem Bierstadter Weg und der Erbenheimer Chaussee gelegenen, ungefähr 1000 Schritte von Wiesbaden entfernten Bruche des Friedrich Müller.

(Dieser Kalk ist wegen seiner hydraulischen Eigenschaften ein sehr nützliches Baumaterial.)

35. Plattenförmiger, gelblicher Litorinellenkalk, sehr arm an Versteinerungen. Oberste Schicht. Spec. Gew. 2,46.

36. Wie 35; etwas dunkler, reich an Versteinerungen. Spec. Gew. 2,52.

37. Wie 36. Spec. Gew. 2,27.

	35	36	37
Kohlensaurer Kalk	84,37	82,07	87,07
Kohlensaure Magnesia	0,89	1,04	1,38
Eisenoxydul und Oxyd, Manganoxydul und Oxyd, Thonerde, Phosphorsäure	2,54	3,24	2,72
Thon und Sand	10,95	12,22	7,93
Wasser, an Eisen und Manganoxydul gebundene Kohlensäure, Alkalien und Verlust	1,25	1,43	0,90
	100,00	100,00	100,00

Anhang.

Kalksteine von Budenheim auf der linken Rheinseite.

Nr. 38. Compacter Litorinellenkalk, nicht sehr reich an Versteinerungen. Spec. Gew. 2,42.

Nr. 39. Compacter Litorinellenkalk, fast nur aus Versteinerungen bestehend. Spec. Gew. 2,36.

Nr. 40. Compacter Litorinellenkalk, sehr reich an Versteinerungen. Spec. Gew. 2,48.

	38	39	40
Kohlensaurer Kalk	94,92	96,24	95,20
Kohlensaure Magnesia	1,48	1,54	1,42
Eisenoxydul und Oxyd, Manganoxydul und Oxyd, Thonerde, Phosphorsäure	0,61	0,48	0,59
Thon und Sand	2,59	0,66	3,19
Wasser, an Eisen- und Manganoxydul gebundene Kohlensäure, Alkalien und Verlust	0,40	1,08	—
	100,00	100,00	100,00

Der leichteren Vergleichung halber habe ich in den beifolgenden Tabellen die Stringocephalenkalke, die Dolomite und die Litorinellenkalke tabellarisch zusammengestellt. Die Kalksteine des Cypridinenschiefers sind schon oben übersichtlich zusammengestellt, der Kalkschalstein und Süsswasserkalk nur in je einer Sorte vorhanden, so dass deren nochmalige Aufführung als nicht nothwendig erschien.

I. Stringocephalenkalke.

	3	4	5	8	9	15	16	17	18	20	22	24	25
Kohlensaurer Kalk	98,52	98,11	97,46	98,43	99,34	89,80	86,54	98,34	97,14	94,96	94,04	91,93	98,59
Kohlensaure Magnesia	0,91	0,83	0,41	0,51	0,68	3,81	1,46	0,80	0,50	3,99	0,89	1,03	0,81
Eisenoxydul und Oxyd, Manganoxydul und Oxyd, Thonerde	0,13	0,42	0,40	0,12	Spur.	2,25	0,99	0,21	0,32	0,46	0,51	0,48	0,21
Thon und Sand	0,19	0,37	1,23	0,94	Spur.	3,51	11,30	0,41	1,39	0,47	3,89	6,25	0,39
Wasser, nicht bestimmte Stoffe und Verlust	0,25	0,27	0,50	—	—	0,63	—	0,24	0,65	0,12	0,67	0,31	—
Spec. Gewicht	2,706	2,705	2,701	2,70	2,709	2,62	2,71	2,70	2,62	2,76	2,74	2,702	2,693

II. Dolomite des Stringocephalenkalkes.

	1	2	6	7	10	11	12	13	14	19
Kohlensaurer Kalk	57,68	55,69	54,98	54,59	54,89	56,67	53,58	56,23	56,79	56,40
Kohlensaure Magnesia	40,63	4,21	43,71	44,07	44,48	42,55	42,63	43,11	42,15	40,75
Eisenoxydul und Oxyd, Manganoxydul und Oxyd, Thonerde	0,60	1,30	0,49	0,42	0,22	0,20	0,81	0,38	0,38	1,18
Thon und Sand	0,46	0,58	0,35	0,44	0,41	0,58	2,35	0,13	0,68	1,40
Wasser, nicht bestimmte Stoffe und Verlust	0,63	0,22	0,47	0,48	—	—	0,63	0,15	—	0,27
Spec. Gew.	2,81	2,77	2,82	2,77	2,77	2,74	2,78	2,78	2,77	2,71

III. Litorinellenkalke.

	compacte:									plattenförmige:			
	28	29	30	31	32	34	38	39	40	33	35	36	37
Kohlensaurer Kalk	96,76	96,77	92,00	96,34	96,52	93,50	94,92	96,24	95,20	86,37	84,37	82,07	87,07
Kohlensaure Magnesia	1,05	1,24	1,98	1,24	1,38	1,53	1,48	1,54	1,42	1,05	0,89	1,04	1,38
Eisen- und Manganoxydul und Oxyd, Thonerde, Phosphorsäure	1,18	0,36	1,01	0,40	0,35	1,33	0,61	0,48	0,59	1,21	2,54	3,24	2,72
Thon und Sand	0,57	0,88	4,27	1,26	0,98	1,85	2,59	0,66	3,19	10,48	10,95	12,22	7,93
Wasser, nicht bestimmte Stoffe und Verlust	0,44	0,75	0,74	0,76	0,77	1,79	0,40	1,08	—	0,89	1,25	1,43	0,90
	2,41	2,34	2,57	2,57	2,50	2,54	2,42	2,36	2,48	2,49	2,46	2,52	2,27

XX.

Neue Bereitungsweise von Stickstoff und Chlor.

(*Compt. rend. Octobre* 1851.)

Folgendes Verfahren von Maumené liefert Stickstoff und Chlor zu gleicher Zeit. Man erhitzt mit einander salpetersaures Ammoniak und Chlorammonium:

$$2(NO_5, NH_3HO) + NH_3, ClH = 5N + Cl + 12HO.$$

Sobald das Gemenge bis zum Schmelzpunkte des salpetersauren Ammoniaks erhitzt worden ist, beginnt lebhafte Einwirkung, so dass man das Feuer entfernen kann. Die Zersetzung geht ohne weitere Erwärmung vor sich.

Das Verfahren könnte leicht gefährlich werden: 1) weil sich dabei eine grosse Menge gasförmiger Producte bildet und bei viel Substanz Explosionen zu fürchten sind; 2) weil das Ganze teigig wird, sich heftig aufbläht, im Halse der Retorte erkalten und denselben verstopfen kann.

Um diese Uebelstände zu vermeiden, muss man nur geringe Mengen anwenden und das Ganze mit etwa 4 Theilen Sand mischen. Auf diese Weise geht die Operation sehr leicht.

75 Grm. trocknes salpetersaures Ammoniak und 25 Grm. trocknes Chlorammonium mit 400 Grm. Sand gemengt, geben 26 Liter Stickstoff und 5 Liter Chlor. Chlorstickstoff bildet sich wegen der hohen Temperatur nicht, und man erhält ausser Chlor und Stickstoff nur Wasser.

XXI.

Analyse der Asche der Samen und des Krautes des schwarzen Mohns (Papaver somnifer. Gm.)

Von

Robert Wildenstein.

(Ausgeführt im chemischen Laboratorium zu Wiesbaden.)

Die Pflanzen waren auf dem Gute Geisberg bei Wiesbaden (somit auf einem aus der Verwitterung des Taunusschiefers hervorgegangenen Boden) gebaut und wurden Behufs der Einäscherung, deren Samen sowohl als Kraut, (unter letzteren sind Stengel mit den Blättern und den von aller anhängenden Ackererde sorgfältig befreiten Wurzeln zu verstehen), in einem nach Art einer Muffel eingemauerten hessischen Tiegel bei vollkommenem Luftzutritt, in schwacher Glühhitze so lange erhalten, bis die Asche frei von aller Kohle und rein weiss erschien. —

Die quantitative Analyse, so wie die Bestimmung des Gehaltes der Samen und des Krautes an Schwefel geschah genau nach der bei der Aschenanalyse der Kolbenhirse (vergl. dies. Journ. XLIX, 152) angeführten Methode. —

1. Bestimmung des Aschengehaltes und des Schwefels.

Die Verbrennung zu Asche wurde hierbei im Platintiegel vorgenommen. — Zu beiden Bestimmungen diente Samenkraut in vollkommen lufttrocknem Zustande.

a) *Samen.*

4,9175 Grm. hinterliessen 0,301 Asche = 6,1209 p. C.

10,5951 Grm. gaben 0,0638 schwefelsauren Baryt = Schwefel 0,0828 p. C.

b) *Kraut.*

2,1485 Grm. hinterliessen 0,169 = 7,86 p. C.

3,8142 Grm. gaben 0,0165 schwefelsauren Baryt = Schwefel 0,0594 p. C.

2. Bestimmung der einzelnen Aschenbestandtheile.

a) *Samenasche.*

3,5037 Grm. gaben:

0,0329 Kohle und Sand = 0,93 p. C.
0,1122 Kieselsäure = 3,20 p. C.
2,1852 kohlensauren Kalk = Kalk 34,92 p. C.
0,8967 pyrophosphorsaure Magnesia = Magnesia 9,37 p. C.
„ „ „ = Phosphorsäure 16,22 p. C.
0,7956 „ „ = „ 14,38 p. C.
Phosphorsäure-Summe: 30,60 p. C.
0,1944 schwefelsauren Baryt = Schwefelsäure 1,90 p. C.
0,0282 phosphorsaures Eisenoxyd = 0,80 p. C.
0,8137 Chlorkalium + Chlornatrium = 23,22 p. C.
2,4439 Kaliumplatinchlorid = Chlorkalium 21,30 p. C.
bleiben für Chlornatrium 1,92 p. C.
„ „ Chlorkalium . . . 21,30 p. C.

2,111 Grm. gaben:

0,3868 Chlorsilber = Chlor 4,53 p. C.
1,92 Chlornatrium enthalten Chlor 1,17 p. C.
bleiben für Chlor 3,36 p. C.
welche binden Kalium 3,70 p. C.
zu Chlorkalium . . . . . — 7,06 p. C.
bleiben Chlorkalium 14,24 p. C.
14,24 Chlorkalium = Kali 8,99 p. C.
0,527 Grm. gaben im Fresenius-Will'schen Apparat 0,002 Kohlensäure = 0,37 p. C.

b) *Asche des Krautes.*

Von 3,520 Grm. wurden erhalten:

0,3905 Kohle und Sand = 11,09 p. C.
0,2859 Kieselsäure = 8,12 p. C.
0,1041 phosphorsaures Eisenoxyd = 2,95 p. C.
1,3542 kohlensauren Kalk = Kalk 21,54 p. C.
0,3927 pyrophosphorsaure Magnesia = Magnesia 4,08 p. C.
0,0507 „ „ = „ 0,53 p. C.
Magnesia-Summe: 4,61 p. C.

0,0507 pyrophosphorsaure Magnesia = Phosphorsäure 0,91 p. C.
0,372 schwefelsauren Baryt = Schwefelsäure 3,63 p. C.
1,5695 Chlorkalium + Chlornatrium = 44,59 p. C.
4,933 Kaliumplatinchlorid = Chlorkalium 42,80 p. C.
bleiben für Chlornatrium 1,79 p. C.
„ „ Chlorkalium . . . 42,80 p. C.

4,412 Grm. gaben:

0,3463 Chlorsilber = Chlor 1,94 p. C.
1,79 Chlornatrium enthalten Chlor 1,09 p. C.
bleiben für Chlor 0,85 p. C.
welche binden Kalium 0,93 p. C.
zu Chlorkalium . . . . . 1,78 p. C.
bleiben für Chlorkalium 41,02 p. C.

41,02 Chlorkalium = Kali 25,91 p. C.
0,9094 Grm. gaben 0,1395 Kohlensäure = 15,33 p. C.
0,8815 „ „ 0,1356 „ = 15,38 p. C.
Mittel: 15,35.

3. Zusammenstellung der Resultate.

In 100 Theilen Asche sind demnach enthalten:

	Samen.	Kraut.
Chlorkalium	7,06	1,78
Chlornatrium	1,92	1,79
Kali	8,99	25,91
Kalk	34,92	21,54
Magnesia	9,37	4,61
Phosphorsäure	30,60	0,91
Phosphors. Eisenoxyd	0,80	2,95
Kohlensäure	0,37	15,35
Kieselsäure	3,20	8,12
Schwefelsäure	1,90	3,63
Kohle und Sand	0,93	11,09
Manganoxyduloxyd	Spur	Spur
	100,06	97,68

Berechnet auf 100,00 nach Abzug von Kohlensäure, Kohle und Sand.

	Samen.	Kraut.
Chlorkalium	7,149	2,499
Chlornatrium	1,944	2,512
Kali	9,103	36,370
Kalk	35,358	30,236
Magnesia	9,488	6,471
Phosphorsäure	30,984	1,277
Phosphors. Eisenoxyd	0,810	4,140
Kieselsäure	3,240	11,399
Schwefelsäure	1,924	5,096
Manganoxyduloxyd	Spur.	Spur.
	100,000	100,000

XXII.

Ueber die Bereitung des Phosphors.

Von

Donovan.

(Phil. Mag. Sept. 51. 202.)

Der Phosphor, eine im Thier-, Pflanzen- und Mineralreiche reichlich verbreitete Substanz, wird durch Verfahren erhalten, die, obgleich sie seit beinahe zwei Jahrhunderten manche Veränderungen und Verbesserungen erlitten haben, immer noch mühsam, kostspielig und schwierig sind. Hellot erhielt nach seiner Methode 1737 eine Unze Phosphor, nachdem er sich der langweiligen und widrigen Arbeit unterworfen hatte, beinahe drei Oxhoft faulenden Urin zu verdampfen. Dollfuss war glücklicher, und erhielt 54 Gran von 100 Pinten. Zuerst Henckel dann Marggraff verdampften den Urin, welchen sie 2 Monate hatten faulen lassen, unter Zusatz von Chlorblei, bis zu einer dicken Flüssigkeit, und erhielten dann zwei und eine halbe Unze Phosphor von neun oder zehn Pfund der eingedickten Masse. Nach dieser verbesserten Methode wurde die Ausbeute verdoppelt, wenn nur die Personen, von welchen der Urin erhalten wurde, Bier tranken. Aber immer noch war der Preis des Phosphors ein bedeutender. Boyle veranlasste einen Chemiker, Namens Bilgar ihn aus einem ganz alten Kloakenkoth darzustellen, Durch einen unbekannten Zusatz verschaffte ihn

Bilgar in so reichlicher Menge aus dieser Quelle, dass er seinen Preis auf sechs Guineen pr. Unze erniedrigte und noch ein bedeutendes Vermögen erwarb. Man konnte ihn nun um etwa halb so viel Schillinge erhalten. Giobert fällte frischen Urin mit essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd und erhielt ein Pulver, von dem 100 Theile bei der Destillation 14 bis 18 Th. Phosphor lieferten.

Als aber Gahn entdeckte, dass der erdige Theil der Knochen aus phosphorsaurem Kalk bestehe, so wurde den Chemikern eine reichliche und vortheilhafte Quelle des Phosphors bekannt. Crell zersetzte die Knochenasche mit ätzendem Alkali, löste die Masse in Wasser und fällte mit salpetersaurem Quecksilber; das phosphorsaure Quecksilber wurde nach der gewöhnlichen Weise mit Holzkohle destillirt. Allein der auf diese Weise erhaltene Phosphor enthält Quecksilber, ebenso wie er Zink enthält, wenn schwefelsaures Zink zur Abscheidung der Phosphorsäure aus der Knochenasche angewandt wurde.

Die gegenwärtigen Verfahren endlich bestehen in folgenden: Knochenasche wird mit verdünnter Schwefelsäure digerirt; die so erhaltene Lösung enthält Phosphorsäure mit etwas gelöstem Kalk. Diese wird entweder zur Trockne verdampft und mit Kohle destillirt, oder sie wird mit einem Bleisalz gefällt, und der Niederschlag mit Kohle destillirt; oder sie wird mit Ammoniak neutralisirt, filtrirt und zur Trockne verdampft; das Ammoniak wird durch die Hitze ausgetrieben, der glasige Rückstand wird endlich mit Kohle destillirt. Durch die Destillation der Phosphorsäure mit Kohle erhielt Wiegleb zehn und ein halbes Quentchen Phosphor aus zwei Pfund Knochenasche. Dollfuss erhielt aus derselben Menge Knochenasche weniger als fünf Quentchen. Pelletier erhielt bisweilen $3^1/_3$ Unze, bisweilen aber nur die Hälfte dieser Menge aus 2 Pfund Knochenasche.

Obgleich diese Methoden sehr verkürzt sind, so sind doch die Einzelnheiten bei diesen Verfahren mühsam auszuführen. Es ist oft schwer einen hinlänglichen Vorrath von Knochenasche zu erhalten. Lagrange erkannte diese Schwierigkeit wohl, und er giebt in seiner Vorschrift zum Brennen der Knochen an, dass ein Mauerwerk von einer Yard Durchmesser und neun Zoll Höhe errichtet werden solle. Nach einer andern Einrichtung ist der Ofen mit einem sehr hohen Kamin versehen, damit die

übelriechenden Dämpfe weggeführt werden können. Sind die gebrannten Knochen dargestellt, so ist es eine schwierige Aufgabe, dieselben zu pulvern und zu sieben, um ihre Substanz der Schwefelsäure zugänglich zu machen, da der mittlere Theil der cylindrischen Knochen ausserordentlich hart ist. Das Auswaschen der Phosphorsäure aus der Menge des teigigen und zähen schwefelsauren Kalks ist beschwerlich, es hängt ihm viele Säure hartnäckig an. Will man alsdann die Säure im trocknen Zustande erhalten, so ist das Verdampfen der verschiedenen Flüssigkeiten bis zur Trockne ausserordentlich langwierig. Wendet man aber zur Entfernung der Phosphorsäure aus den Waschflüssigkeiten Blei an, so ist das erhaltene phosphorsaure Bleioxyd so voluminös, hält das Wasser so hartnäckig zurück und ist so schwierig zu trocknen, dass die so erhaltene grössere Menge von Phosphor kaum die Mühe und den Zeitverlust entschädigt. Hierbei begegnet man noch einem andern Uebelstand; der Niederschlag, welcher durch essigsaures oder salpetersaures Bleioxyd entstanden ist, enthält Blei in einem andern Zustande, als dem des Phosphats, besonders bei Anwendung des essigsauren Bleioxyds, und so wird die Retorte bei der Destillation zum Theil mit einem unnützen Material gefüllt. Die saure Flüssigkeit enthält ausser dem phosphorsauren Kalk stets noch eine geringe Menge schwefelsauren Kalk, welche aber im Verhältniss zu der zum Auswaschen verbrauchten Wassermenge gross ist; dieser giebt zur Bildung von schwefelsaurem Bleioxyd Veranlassung, welches nicht nur unnöthiger Weise Raum in der Retorte wegnimmt, sondern auch bei der Destillation mit Kohlen eine Zersetzung erleidet, und Schwefel entwickelt; dieser verunreinigt dann den gebildeten Phosphor.

Die Fällung des essigsauren oder salpetersauren Bleioxyds durch frischen Urin, und Destillation des Niederschlags mit Kohle könnte Manchem als eine bequeme und einfache Methode erscheinen, wenn man sich eine hinreichende Menge Urin verschaffen kann. Aber der Vortheil ist bei Weitem nicht so gross als er scheint, da neben den phosphorsauren Verbindungen durch das Bleisalz noch andre Substanzen niedergeschlagen werden. In einer Pinte gewöhnlichen Urins sind nach Berzelius 41 Gran phosphorsaurer Salze enthalten, während beinahe dreimal so viel andre Salze vorhanden sind, welche durch essig-

saures oder salpetersaures Bleioxyd niedergeschlagen werden. Es ist demnach nur ein kleiner Theil des Niederschlags hierbei von Nutzen, und die Retorte wird unnöthiger Weise mit werthlosen Substanzen angefüllt.

Aus den Knochen verschaffen wir uns allerdings den Phosphor leichter und in grösserer Menge; so lange wir aber die in den chemischen Werken empfohlenen Darstellungsweisen befolgen, sind die Einzelnheiten des Verfahrens, wie wir bereits gesehen haben, sehr mühsam auszuführen. Daher suchte ich eine einfachere Methode ausfindig zu machen.

Die Knochen kommen in verschiedenen Zuständen im Handel vor; wir haben sie in ganzer Form; dann als Düngemittel zu einem groben Pulver gemahlen; werden sie in verschlossenen Gefässen zur Darstellung von kohlensaurem Ammoniak geglüht, und der verkohlte Rückstand zu Pulver gemahlen, so erhält man das sogenannte Beinschwarz. Auch kommen die Knochen im geraspelten Zustande im Handel vor. In allen diesen Zuständen enthalten die Knochen phosphorsauren Kalk; es giebt aber noch andre Quellen, welche denselben in reichlichster Menge liefern, nämlich die Hörner und Geweihe gewisser Thiere. Die Geweihe des Hirsches, des Damhirsches und vielleicht die der ganzen Gattung *Cervus*, liefern eine Menge phosphorsauren Kalk; die Hörner der Ochsen, Schafe, Ziegen und Gemsen enthalten aber selten welchen. Im Handel kommt geraspeltes Hirschhorn vor, welches man sich in grosser Menge verschaffen könnte.

Viele Knochenanalysen sind von Chemikern veröffentlicht worden; aber in Folge der verschiedenen Zustände, in welchen die Knochen untersucht wurden, waren ihre Resultate so ausserordentlich abweichend, dass ich daraus keinen Schluss ziehen konnte, in welchem Verhältniss die Salze, aus welchen die erdige Grundmasse besteht, vorhanden wären. Um Aufschluss darüber zu bekommen, machte ich viele Versuche mit frischen Knochen, welche ihre natürliche Menge Fett und Feuchtigkeit enthielten, und ich erhielt im Mittel folgende Resultate. Frische Ochsenrippen wurden sorgfältig vom Fleisch gereinigt, und in der Weissglühhitze calcinirt; sie lieferten 37,14% erdige Bestandtheile. Frische Beinknochen von Schafen gaben, auf dieselbe Weise behandelt, 38,71%. Man könnte daraus den Schluss ziehen, dass ein Gemisch von dichten, frischen Knochen,

aus denen Fett und Feuchtigkeit nicht entfernt wurde, ohngefähr 38% erdiger Salze nach der Einäscherung liefern würde. Ein sehr poröser Ochsenknochen gab nur 21%. Neumann erhielt 40,6%. Fourcroy's und Vauquelin's Versuche ergaben 49%; die von Berzelius 61%. Von Bibra führt 66,78% an. Diese grossen Verschiedenheiten entstehen durch das in den Knochen veränderliche Verhältniss des Fetts und der Feuchtigkeit, welche ich wenigstens mir nicht die Mühe genommen habe zu entfernen.

Was die Menge der erdigen Salze, welche im Hirschhorn enthalten sind, anbelangt, so sind darüber nur wenige Analysen angestellt worden. Dr. Pearson glühte die Abfälle von Hirschhorn, bis sie braun wurden, und er erhielt 54½%. Neumann, welcher nur die Enden des Geweihes untersuchte, erhielt von 100 Pfund 60 Pfund Beinschwarz. Verschiedene Versuche gaben mir im Durchschnitt 62%, wenn die Abfälle bis zur Weisse gebrannt wurden. Diese weisse Asche besteht fast ganz aus phosphorsaurem Kalk, und es scheint, als ob das Hirschhorn bei dem Glühen wenigstens zweimal soviel phosphorsauren Kalk liefere als frische Knochen.

Diese verschiedenen Arten von Knochen nnd Hörnern bieten sich uns mit dem phosphorsauren Kalk unter Umständen dar, welche verschiedene Vortheile besitzen: einige sind wohlfeil, andre leicht zu verwenden: alle entsprechen demselben Zweck. In Dublin verschafft man sich den Bushel gemahlner Knochen, welcher ohngefähr 42 Pfund wiegt, zu dem niedrigen Preis von 3 Schilling. Beinschwarz, welches nach der Destillation des kohlensauren Ammoniaks aus den Knochen zurückbleibt, wird der Centner ohngefähr 8 Schillinge kosten. Setzt man dieses Schwarz bei Zutritt der Luft der Rothglühhitze aus, so erhält man eine weisse Asche; diese Arbeit ist aber nicht nothwendig. Hirschhornabfälle sind theuer, 1 Pfund kostet sogar bei Abnahme einer grösseren Menge 8 *de.*; das Verhältniss des darin enthaltenen phosphorsauren Kalks beträgt beinahe das Doppelte, und wir können daher den Preis auf 4½ *de.* ansetzen. Wird ihre Reinheit und ihre leichte Anwendung mit in Rechnung gebracht, so wird man noch mehr für ihre Wahl bestimmt. Was aber ihren Anspruch auf Vorzug noch steigert, ist, dass sie, selbst nach langem Aufbewahren, ein gutes Nah-

rungsmittel enthalten, welches in Wasser gelöst und hinreichend gewürzt, eine leichte und höchst nährende, geschmackhafte Gallerte liefert, welche in der Küche, in der Kinder- und Krankenstube Eingang gefunden hat. Viele Pharmacopeen Europa's geben gesetzlich bestimmte Bereitungsarten an. Die Knochen besitzen zwar auch eine ähnliche Substanz, sie kann aber nicht mit so leichter Mühe ausgezogen werden und hält sich nicht lange unverdorben, so dass sie nur frisch bereitet als Nahrungsmittel empfohlen werden kann. Um sie auszuziehen, wendet man am besten den Digestor an.

Will man die animalische Substanz von den erdigen Bestandtheilen der Knochen trennen, so kann man zur Calcination seine Zuflucht nehmen; aber diese Arbeit ist nicht vortheilhaft, und sehr mühsam. Anstatt dieses wird es besser und leichter sein, den erdigen Theil aus der animalischen Substanz auszuziehen, und so beide zum Gebrauch aufzuheben. Die Trennung wird leicht bewirkt durch Digestion mit Chlorwasserstoffsäure oder mit sehr verdünnter Salpetersäure; auf diese Weise werden die erdigen Salze durch Lösen weggeschafft, und der Knorpel, welcher die Form des Knochens beibehält, bleibt unverändert zurück. Ich werde jetzt noch zeigen, dass die verdünnte käufliche Salpetersäure zu diesem Zwecke besser zu gebrauchen ist. Nachdem die salpetersaure Lösung des Kalksalzes erhalten worden ist, schreitet man zunächst zur Trennung der Phosphorsäure, diese kann nach der gewöhnlichen Weise mit einem Bleisalz geschehen. Das Chlorblei, obgleich anwendbar bei dem Verfahren von Henkel und Marggraff, kann hier nicht angewendet werden. Setzt man zu einer kochenden Lösung desselben die salpetersaure Flüssigkeit, so erzeugt sich kein Niederschlag, und aus der erkalteten Mischung krystallisirt Chlorblei heraus. Das salpetersaure Bleioxyd erzeugt ebenfalls keinen Niederschlag; das gebildete phosphorsaure Bleioxyd bleibt in der freien Salpetersäure gelöst. Essigsaures Bleioxyd entspricht dem Zweck vollkommen; setzt man eine Lösung desselben zu einer salpetersauren Lösung des phosphorsauren Kalks, so fällt augenblicklich das phosphorsaure Bleioxyd nieder.

Giobert giebt an, dass, wenn essigsaures Bleioxyd zu einer Lösung gesetzt wird, welche durch Behandeln der Knochenasche mit verdünnter Schwefelsäure erhalten ist, das Acetat

nicht nur durch die Phosphorsäure zersetzt wird, sondern, wie er glaubt, auch durch das Wasser; und er fügt hinzu, dass der Niederschlag nicht allein phosphorsaures Bleioxyd, sondern auch Bleioxyd enthält, und dadurch seine Menge vermehrt. Er berichtet ferner, dass das salpetersaure Bleioxyd sich auf dieselbe Weise verhält, nur in geringerem Grade; er empfiehlt daher die Anwendung desselben zur Trennung der Phosphorsäure. Bei dem von mir empfohlenen Verfahren geschieht die Fällung in einer Flüssigkeit, welche noch eine beträchtliche Menge unverbundener Salpetersäure enthält; der Einwand von Giobert lässt sich daher hier nicht geltend machen.

Hat man die Wahl zwischen den verschiedenen Substanzen, welche den phosphorsauren Kalk liefern, so müssen die Umstände dieselbe entscheiden. Wird die Arbeit im Grossen ausgeführt, so werden grob gemahlene oder eben nur in mässig kleine Stücken zerstampfte Knochen dem Zweck entsprechen und die billigste Form darbieten. Der Knorpel, welcher zurück bleibt, kann zu gewissen Zwecken benutzt werden, z. B. zur Bereitung des Leims. Wendet man Beinschwarz zu dem bereits beschriebenen Verfahren an, so ist der Rückstand animalische Kohle, welche nach Auswaschen und Glühen als entfärbendes und antiseptisches Mittel verwerthet wird.

Sollen weissgebrannte Knochen verwendet werden, so lässt sich nebenbei nichts benutzen; aber man vermeidet auch die schwierige und mühsame Zerkleinerung. Die Knochen dürfen beim Brennen nie einer zu heftigen Hitze ausgesetzt werden; denn bei Weissglühhitze entweicht ein wenig Phosphor; nebenbei tritt bei einer so hohen Temperatur eine Verglasung ein, welche dem Zerkleinerungsmittel und der Einwirkung der Säure Widerstand entgegen setzt. Wenn nur eine kleine Menge Phosphor gemacht werden soll, und ein wenig grösserer Kostenaufwand nicht gescheut wird, so sind vielleicht die ungebrannten Hirschhornabfälle vorzuziehen. Der phosphorsaure Kalk lässt sich aus ihnen durch verdünnte käufliche Salpetersäure mit Leichtigkeit und in sehr kurzer Zeit ausziehen; das Verfahren ist reinlich; man bedarf keiner weiten Gefässe und die Gallerte, welche man aus dem Rückstande erhält, ist schön und nahrhaft.

Werden ungebrannte, gröblich gestossne oder in Stücke

zerbrochne Knochen vom Rind oder von Schafen verwendet, und sind diese von dichter Beschaffenheit, so fand ich, dass neun und zwei Fünftel Unzen käufliche Salpetersäure erfordert werden, um die in einem Pfund, à 16 Unzen, enthaltenen erdigen Bestandtheile der Knochen zu lösen. Ist dieselbe Art Knochen bis zur Weisse gebrannt worden, so muss das Verhältniss $26^1/_2$ Unze Säure auf 1 Pfund Knochenasche sein. Die Säure muss in allen Fällen mit dem Zehnfachen ihres Gewichts Wasser verdünnt werden.

Wenn ungebrannte Hirschhornabfälle gebraucht werden, so wird jedes Pfund ohngefähr 17 Unzen käuflicher Salpetersäure erfordern. Diese Säure lässt sich im Grossen das Pfund zu 6 *de.* verschaffen.

Was die Menge des Bleizuckers betrifft, welche zur Fällung der in den Knochen enthaltenen Phosphorsäure nöthig sein würde, so sind die folgenden Verhältnisse für angemessen gefunden worden. Auf 1 Pfund ungebrannte, nicht zu alte Knochen werden 13 Unzen erfordert. Auf 1 Pfund Knochenasche nimmt man $41^1/_2$ Unze. Auf 1 Pfund ungebrannte Hirschhornabfälle werden $1^1/_2$ Pfund Bleizucker nöthig sein.

Ein Pfund Bleizucker kostet im Grosshandel ohngefähr 5 *de.* Man kann aber viel von diesen Ausgaben auf folgende Weise ersparen. Wenn die salpetersaure Lösung der Knochen oder des Hirschhorns mit Bleizucker gefällt wird, so bemächtigt sich die Phosphorsäure des Bleioxyds, und die Salpetersäure verbindet sich mit dem Kalk. Wird die Lösung filtrirt und verdampft, so erhält man salpetersauren Kalk. Aber die Lösung enthält die Essigsäure des angewandten Bleizuckers; kocht man sie daher mit kohlensaurem Blei, von welchem man das Pfund mit 5 *de.* kauft, so erhält man von Neuem Bleizucker, welcher zu einer neuen Fällung dienen kann. Mit der Zeit erhält man die Flüssigkeit so reich an Essigsäure, dass bei der Fabrikation im Grossen es der Mühe werth sein möchte, sie als eine reine Essigsäure abzudestilliren.

Das abgeschiedene phosphorsaure Bleioxyd enthält anfangs salpetersauren Kalk; dieser muss durch Waschen entfernt werden, sonst wird während der folgenden Destillation auf Kosten des Phosphors etwas Phosphorsäure wieder erzeugt.

Die gewöhnliche Weise, das niedergeschlagne phosphorsaure

Bleioxyd zu trocknen, ist zu langwierig, mühsam und unbequem; es hält das Wasser so hartnäckig zurück, dass lange Zeit ein dünner Brei zurückbleiben würde. Ich glaube, dass die beste Trockenmethode die ist, Filter und Niederschlag in einen eisernen Topf zu thun und zu erhitzen, bis die Masse in ein Pulver zerfällt. Jeder Theil des Papiers, welcher dem Verbrennen entgeht, wird dann ausgelesen. Dieses Trocknen ist leicht und rasch ausgeführt.

Das phosphorsaure Bleioxyd ist im trocknen Zustande ein voluminöses Pulver; eine Retorte von gewöhnlicher Grösse würde keine hinreichende Menge fassen können, um die Ausbeute des Phosphors lohnend zu machen. Diese Unannehmlichkeiten kommen nicht nur bei dem hier angegebenen Verfahren vor, sondern sie zeigen sich bei allen denen, wo Bleisalze verwendet werden.

Es giebt indessen ein bequemes Mittel zu ihrer Beseitigung. Man bringt das phosphorsaure Bleioxyd in einen Tiegel, welchen man bedeckt in einem Kohlenfeuer zum Glühen erhitzt; während der Hitze schrumpft es bis zur Hälfte seines Volumens zusammen, wiewohl das Gewicht kaum vermindert wird. Es bleibt noch eine locker zusammengeballte, pulverförmige Masse. Bei vermehrter Hitze schrumpft es noch mehr zusammen und schmilzt, aber es lässt sich dann schwieriger pulvern.

Die Arbeit endigt mit der Destillation des phosphorsauren Bleioxyds mit Kohle. Das Phosphat und die Kohle werden zu einem feinen Pulver vermischt und in eine irdene Retorte geschüttet, deren Poren mit einer Glasur aus Borax und Kalk überzogen sind.

In Bezug auf alles das Vorhererwähnte, schliesse ich mit der Empfehlung der folgenden, leichtesten und billigsten Darstellungsweise des Phosphats:

Man nehme eine beliebige Menge, vielleicht zehn Pfund dichte Knochen, welche gröblich gemahlen oder in kleine Stücken zerschlagen sind; man digerire sie wenige Tage mit einer Mischung von 6 Pfund käuflicher Salpetersäure und fünf Gallonen Wassers. Wenn sich die Knochen weich und biegsam anfühlen lassen, ziehe man die Flüssigkeit ab und füge 8 Pfund in einer hinreichenden Menge Wassers gelösten Bleizucker hinzu. Es wird ein reichlicher Niederschlag erscheinen, welcher ausgewaschen und nach der bereits angedeuteten

Weise getrocknet wird. Seine Masse wird durch das Glühen im Tiegel bis zur Hälfte schwinden. Man vermischt sie gut mit einem Fünftel ihres Gewichts feinem Kohlenpulver oder Lampenruss und destillirt aus einer weiten irdenen, passend vorgerichteten Retorte.

Das phosphorsaure Bleioxyd, welches auf obige Weise erhalten wird, beläuft sich zufolge meines Versuches auf 91½ Unze. Giobert führt an, dass 100 Theile phosphorsaures Bleioxyd, aus dem Urin durch essigsaures Bleioxyd gefällt, 14 bis 18 Theile Phosphor liefern. Ist diese Angabe richtig, so müssen jene 91½ Unze von 12 Unzen bis ein Pfund Phosphor liefern. Man erhält noch eine reichliche Menge Knorpelsubstanz, welche zur Bereitung des Leimes u. s. w. geeignet ist.

Die folgende Bereitungsweise des Phosphors ist kürzer, reinlicher und weniger mühsam, obgleich etwas kostspieliger; sie kann angewendet werden, wenn die darzustellende Menge nicht zu bedeutend ist. Ein Pfund ungebranntes Hirschhorn wird vier Stunden hindurch mit einer Mischung aus 17 Unzen käuflicher Salpetersäure und einer Gallone Wassers digerirt.

Zur abgeseihten Flüssigkeit setzt man 1½ Pfund Bleizucker, welcher vorher in einer hinreichenden Menge Wasser gelöst ist, und lässt den Niederschlag absetzen. Die darüberstehende Flüssigkeit wird abgegossen; der Niederschlag wird ausgewaschen und nach erwähnter Weise getrocknet; alsdann mischt man ihn mit einem Sechstel Kohlenpulver oder Lampenruss, und destillirt wie oben.

Die Holzkohle oder Russ werden stets ein besseres Product hervorbringen, wenn sie vorher in einem mit Sand bedeckten Tiegel oder in einem andern verschlossenen Gefässe geglüht werden. Der Verlust des Phosphors, welcher bei der darauf folgenden Destillation dampfförmig entweicht, wird auf diese Weise sehr vermindert. Dasselbe wird auch erreicht, durch vorheriges Glühen des phosphorsauren Bleioxydes.

Diese Darstellungsweisen scheinen Zeit, Mühe, Feuerung und Aufwand von grossen Gefässen zu ersparen. Ueberhaupt sind wohl diejenigen die besten, bei denen Knochen oder Hörner in Anwendung gebracht werden. In der Provinz Estremadura findet man ganze Hügel von phosphorsaurem Kalk, aus denen Häuser im District Traxillo gebaut werden. Wird dieser

Stein in das Feuer geworfen, so leuchtet er mit schönem grünen Licht. Ich weiss nicht, ob man aus ihm vortheilhaft den Phosphor darstellen könnte.

XXIII.

Neues Verfahren zur Prüfung des Indigos.

Von

Robert Lindenlaub.

(Ermittelt im chemischen Laboratorium des Herrn Prof. Fresenius zu Wiesbaden.)

Bolley*) wendet zur Prüfung des Indigos eine titrirte Auflösung von chlorsaurem Kali an, welche er zu der mit Salzsäure versetzten, verdünnten und zum Kochen erhitzten schwefelsauren Indigolösung setzt, bis die blaue Farbe zerstört ist. Diese Methode ist — weil sich eine genaue titrirte Lösung von chlorsaurem Kali leicht bereiten lässt — von den bisher vorgeschlagenen Methoden unstreitig die beste, doch fand ich, dass man noch genauere Resultate erhält, wenn man sich zur Zersetzung des chlorsauren Kalis der schwefligen Säure (respective des schwefligsauren Natrons) bedient, auch geht alsdann die Ausführung rascher von Statten.

Mein Verfahren ist das Folgende:

1. Bereitung der Lösung des schwefligsauren Natrons.

Man löse 100 Grm. krystallisirtes kohlensaures Natron in 500 Grm. Wasser und leite so lange schweflige Säure, die man aus 100 Grm. Kupfer und 400 Grm. englischer Schwefelsäure bereitet, ein, bis keine schweflige Säure mehr absorbirt wird. Die Lösung hebe man in einem gut verschlossenen Glase auf.

2. Bereitung der titrirten Lösung des chlorsauren Kalis.

Man zerreibe reines käufliches chlorsaures Kali, trockne es im Wasserbad, wäge 4 Grm. ab und löse sie in so viel Wasser

*) Annal. d, Chem. und Pharm. LXXXV. 242.

auf, dass die Lösung 400 CC. beträgt. Man hebt dieselbe ebenfalls wohl verschlossen auf.

3. Auflösung des Indigos.

Man übergiesst 1 Grm. des fein zerriebenen Indigos mit 10 Grm. rauchender Schwefelsäure in einer Porcellan-Reibschale, stellt dieselbe einige Stunden hindurch unter öfterem Umrühren aufs Wasserbad, lässt erkalten, giesst viel Wasser auf einmal hinzu und bringt die Lösung auf 200 CC.

4. Prüfung.

Man misst von der Indigolösung mittelst der graduirten Pipette $100^0 = 50$ CC. ab, bringt sie in eine Porzellanschale, verdünnt mit 200 CC. Wasser und erhitzt auf etwa 50^0 C., versetzt nun mit 50 CC. schwefligsaurer Natronlösung und tröpfelt endlich unter Umrühren mittelst der Bürette chlorsaure Kalilösung zu bis zur vollständigen Entfärbung. Um den Verlauf derselben gut beurtheilen zu können, prüft man von Zeit zu Zeit mit Papierstreifen, deren Färbung man am besten wahrnimmt, wenn man sie gegen das Licht hält. — Dass die letzten Tropfen sehr vorsichtig zugesetzt werden müssen, bedarf kaum der Erwähnung; ihre Einwirkung lässt sich besonders gut wahrnehmen, wenn man sie am Rand der Schale hinablaufen lässt. — Ist der erste Versuch beendigt, so stellt man der Controle halber einen zweiten an mit weiteren 50 CC. der Indigolösung.

5. Erhaltene Resultate.

1. Guter Java.	I.	36^0
	II.	$36{,}5^0$
	III.	36^0
2. Bengal.	I.	38^0
	II.	$37{,}5^0$
	III.	$37{,}5^0$

Dass man bei dieser und bei der Bolley'schen Methode nicht gleiche Mengen chlorsaures Kali zur Entfärbung von 1 Grm. eines und desselben Indigos gebrauchen wird, ersieht man leicht, da bei dem vorliegenden Verfahren nur das Chlor des chlorsauren Kalis entfärbend wirkt ($KO,ClO_5 + SO_2 + 5SO_2 = KO, SO_3 + 5SO_2 + Cl$), während bei Anwendung von Salzsäure auch deren Chlor mitwirkt.

XXIV.

Ueber den Isomorphismus und das Atomvolum einiger Mineralien.

Von

J. D. Dana.

(Im Anszuge von C. Rammelsberg.)

(*Aus dem Americ. Journ. II. Ser. Vol. IX.*)

Der Verfasser erwähnt zunächst der schönen Bemerkung von G. Rose, betreffend die Isomorphie von Kalkspath, Natronsalpeter und Rothgültigerz einerseits, und von Arragonit, Kalisalpeter und Bournonit andererseits.

Er erinnert daran, dass die Beziehungen zwischen den Atomvolumen solcher isomorpher Körper von ungleicher Constitution in der Weise, wie jene bisher berechnet wurden, gewöhnlich nicht recht einfach sich herausstellen. Er sucht nun darzuthun, dass diess nicht mehr der Fall sei, *wenn man das Atomvolum der Verbindung durch die Anzahl der Elementaratome dividirt,* und die so erhaltenen Werthe vergleicht.

Um diess nachzuweisen, werden alle bekannten Fälle dieser Art von Isomorphie, auf welche der Verfasser durch ihre Beobachtung bei Olivin und Chrysoberyll geleitet wurde, zusammengestellt.

I.	Chrysoberyll	$\left\{\begin{matrix}\dddot{B}e\ddot{A}l_3 \\ \dot{B}e\ddot{A}l\end{matrix}\right.$ oder
	Olivin	$(\dot{M}g, \dot{F}e)_3\ddot{S}i$
	Pikrosmin	$2\dot{M}g_3\ddot{S}i_2 + 3\dot{H}$
	Bittersalz	$\dot{M}g\ddot{S} + 7\dot{H}$ *).

*) Dana hat hier auch den *Serpentin* und *Villarsit* aufgenommen. Da die bekannten Serpentinkrystalle von Olivinform sich jedoch als Pseudomorphosen erwiesen haben, und auch der Villarsit ohne Zweifel ein ähnliches Umwandlungsproduct ist, so sind beide hier fortgelassen.

Der Uebersetzer.

Die Axenverhältnisse des Chrysoberylls und Olivins stehen in einem einfachen Verhältniss, denn es ist

	a : b : c
beim Chrysoberyll	= 0,47 : 1 : 0,58
„ Olivin	= 0,93 : 1 : 1,17
wo a und c sich	= 1 : 2 verhalten.

Beim Pikrosmin findet sich ein zweites Paar (brachydiagonales Prisma) von 117° 49′, beim Chrysoberyll ein solches von 119° 46′. Bei jenem ein erstes Paar (rhombisches Prisma) von 49° 50′, so dass bei allen das Verhältniss von b : c nahe dasselbe ist.

Das Bittersalz hat das Axenverhältniss von 0,91 : 1 : 0,57 für die allgemein angenommene Grundform, mithin proportional dann für die vorhergehenden Mineralien.

II. Quarz $\ddot{S}i$

Chabasit $[(\dot{C}a, \dot{N}a, \dot{K})_3\ddot{S}i_2 + 3\ddot{A}l\ddot{S}i_2] + 18\dot{H}$.

Der Endkantenwinkel des Rhomboëders ist bei jenem 94° 15′, bei diesem 94° 46′.

III. Korund $\ddot{A}l$

Phenakit $\ddot{B}e\ddot{S}i$ (oder $\dot{B}e_3\ddot{S}i$).

Der Winkel des Hauptrhomboëders von jenem ist 86° 4′, der des ersteren schärferen bei diesem 83° 12′. Für die angenommenen Grundformen ist das Verhältniss der Axen a (wenn c = 1) = 1,3617 : 0,6958, mithin fast = 2 : 1.

IV. Scheelit $\dot{C}a\ddot{W}$ (nebst $\dot{P}b\ddot{W}$ und $\dot{P}b\ddot{M}o$)

Fergusonit $\dot{Y}_6\ddot{T}a$.

Beide zeigen dieselbe viergliedrige Hemiedrie. Bei beiden kommt dasselbe Quadratoktaeder vor*), mit Winkeln von:

	Seitenkanten.	Endkanten.
beim Scheelit	129° 2′	100° 40′
„ Fergusonit	128° 17′	100° 28′.

*) Dem zugleich die Spaltbarkeit entspricht. R.

Gewöhnlich nimmt man bei beiden Grundformen an, deren $c = 1{,}05 : 1{,}5$, also $= 1 : 1\frac{1}{2}$ verhält.

V. Zirkon $\ddot{Z}r\ddot{S}i$
Rutil $\ddot{T}i$ (Zinnstein $\ddot{S}n$).

Der Seitenkantenwinkel der Grundform beim Rutil ist 84° 40′, der beim Zirkon 84° 20′, und die Axen c verhalten sich $= 0{,}655 : 0{,}6405$.

VI. Zinnober HgS
Eudialyt, $2\dot{R}_3\ddot{S}i_2 + \ddot{Z}r\ddot{S}i_2$

Der Rhomboederwinkel ist bei jenem $= 71° 47'$, bei diesem $= 73° 40'$.

VII. Augit $\dot{R}_3\ddot{S}i_2$
Hornblende $\dot{R}\ddot{S}i + \dot{R}_3\ddot{S}i_2$
Borax $\dot{N}a\ddot{B}_2 + 10\dot{H}$.
Glaubersalz $\dot{N}a\ddot{S} + 10\dot{H}$

Die Messungen geben für die entsprechenden Winkel nahe gleiche Werthe:

Winkel v.	a : b : ∞ c.	c : ∞ a : ∞ b	gegen	a : ∞ b : ∞ c.
Augit	87° 61′		106°	6′
Borax	87° 0′		106°	35
Glaubersalz	86° 31′		104°	41

Die Axenverhältnisse sind:

	a : b : c
Augit	= 1,095 : 1 : 0,591
Borax	= 1,10 : 1 : 0,563
Hornblende	= 0,544 : 1 : 0,294
Glaubersalz	= 1,116 : 1 : 1,237

Bei der Hornblende ist a und c halb so gross wie bei den übrigen, beim Glaubersalz c doppelt so gross*).

*) Ich habe hier die Hornblende hinzugefügt und bemerkt, dass die Bezeichnung der Axen hier und überall die von Weiss angenommene ist, weshalb die Zahlen demgemäss umgerechnet wurden. Mit dem Augit stimmt übrigens der Achmit nahe überein. R.

VIII. Anatas $\ddot{T}i$
Quecksilberhornerz Hg_2Cl.

Ein Rhombenoktaeder bei jenem misst in den Seitenkanten 136° 22′, und bei diesem 136°.

IX. Schwefel S
Skorodit $\ddot{\ddot{F}}e\ddot{\ddot{A}}s + 4\dot{H}$.

Das Axenverhältniss ist
a : b : c = 0,8108 : 1 : 1,9043 beim Schwefel
= 0,8527 : 1 : 0,9539 beim Skorodit.
Bei letzterem hat c denselben Werth.

X. Cölestin $\dot{S}r\ddot{S}$
Strahlkies FeS_2
Schrifterz $AgFe + 2AuTe_3$

Beim Cölestin ist a : b : ∞ c = 104° 20′ b : c ∞ a 75° 56′
„ Strahlkies = 106° 2′ 80° 0′
„ Schrifterz — 107° 44′

XI. Rothbleierz $\dot{P}b\ddot{C}r$
Monazit $(\dot{C}e,\dot{L}a,\dot{T}h_3)\ddot{\ddot{P}}$.

Es ist a : b : ∞ c beim Rothbleierz = 93° 40′
„ Monazit = 93° 10′ *)
und die Neigung dieser Fläche zur schiefen Endfläche beim ersten = 99° 11′, beim letzten = 100° 0′ — 25′. Auch die Ausbildung der Combinationen ist bei beiden sehr ähnlich, so dass sieben Flächen ihnen gemeinschaftlich sind.

XII. Beryll $\ddot{\ddot{B}}e\ddot{\ddot{S}}i_2 + \ddot{\ddot{A}}l\ddot{\ddot{S}}i_2$ (oder $\dot{B}e_3\ddot{\ddot{S}}i_2 + \ddot{\ddot{A}}l\ddot{\ddot{S}}i_2$,)
Nephelin $\dot{R}_2\ddot{\ddot{S}}i + 2\ddot{\ddot{A}}l\ddot{\ddot{S}}i$

Für jenen ist a : c = 1 : 0,4978, für diesen = 1 : 0,8376. Da c beim Quarz = 1,100, beim Chabasit = 1,086 ist, so ist der Beryll noch besser mit dieser Gruppe zu vergleichen.

Diese und noch mehrere andere schon bekannte Fälle von Isomorphie sind nun vom Verfasser in eine Tabelle zusammen-

*) Nach G. Rose = 94° 35′. R.

getragen; er hat drei verschiedene Werthe für die Atomvolume berechnet, nämlich in A den gewöhnlichen, aus der Division des Atomgewichts der Substanz durch ihr specifisches Gewicht; in B ist der Werth A durch eine Zahl dividirt, welche durch die Anzahl der Basis- und Säureatome gegeben ist. C endlich ist der Ausdruck des Atomvolums, wenn man A durch die Atomanzahl der Elemente der Verbindung dividirt*).

	A.	B.	C.
1. Augit $(\dot{Ca},\dot{Mg})_3\ddot{Si}_2$	637,0	127,4	45,5
„ $(\dot{Ca},\dot{Mg},\dot{Fe})_3\ddot{Si}_2$	645,2	129,0	46,1
„ Hedenbergit	673,4	134,7	48,1
„ Hudsonit**)	706,0	141,2	48,9
„ $\dot{Fe}_3\ddot{Si}_2$	674,7	135,0	48,2
„ $\dot{Mn}_3\ddot{Si}_2$	684,8	136,9	48,9
2. Achmit	918,5	183,7	48,3
3. Hornblende, $\dot{Ca}\ddot{Si} + \dot{Mg}_3\ddot{Si}_2$	971,6	138,8	48,6
„ thonerdehaltige***)	—	155,95	47,2
„ „ „ †)	—	138,4	48,4
„ „ „ ††)	—	144,0	48,2
4. Borax	1391,6	107,0	46,4
5. Glaubersalz	1290,5	107,54	49,6
1. Epidot†††)	1268,0	158,5	45,3
2. Zoisit (v. Rothlaue)	1237,0	154,6	44,2
3. Orthit (v. Ural)	1921,0	147,8	48,0
„ (v. Hitterön)	1017,0	145,3	48,4
1. Orthoklas	1388,0	231,3	60,4
2. Loxoklas	1063,0	212,6	56,0
3. Baulit	2178,1	217,8	55,8
4. Albit	1280,4	213,4	55,7

*) Ich habe mir erlaubt, hier alle noch zweifelhaften, oder durch neuere Untersuchungen sogar als nicht selbstständig erkannten Mineralien wegzulassen, wie z. B. Ryakolith, Vosgit, Andesin u. s. w, R.

**) Ein thonerdehaltiger Kalk-Eisen-Augit, nach den Analysen von Beck und Brewer.

***) Von Wolfsberg nach Göschen.

†) Karinthin nach Clausbruch.

††) Grammatit von Ăcker.

†††) $\dot{R} = \dot{Ca}$, $\ddot{R} = 2\ddot{Al} : \ddot{Fe}$.

5. Labrador	795,5	198,9	58,0
6. Oligoklas	1038,3	207,6	54,6
7. Anorthit	1959,0	195,9	52,9
8. Petalit	6071,8	224,9	57,3
1. Cyanit, $\ddot{A}l_3\ddot{S}i_2$	850,8	170,1	37,0
2. Bucholzit, $\ddot{A}l\ddot{S}i$	358,5	179,3	39,8
3. Sillimanit, $\ddot{A}l_6\ddot{S}i_5$	1915,8	174,2	38,3
1. Rothbleierz	333,8	166,9	55,6
2. Monazit	617,2	154,3	51,4
1. Eisenglanz	192,0		38,4
2. Korund	161,7		32,3
3. Phenakit	354,0	88,5	35,4
4. Arsenik			163,0
5. Antimon			240,6
6. Wismuth			135,7
7. Tellur			129,3
8. Osmium			124,2
1. Quarz	218,0		54,5
2. Chabasit	4582,4	143,0	51,5
3. Beryll *)	2512,7	228,4	53,4
4. Nephelin	1473,2	210,5	56,6
1. Zinnober	180,0		90,0
2. Eudialyt	2382,0	183,2	58,1
1. Kalkspath	231,2	165,6	46,2
2. Dolomit	202,3	101,2	40,5
3. Manganspath	200,4	100,2	40,1
4. Natronsalpeter	507,6	253,8	63,4
5. Spatheisenstein	188,5	94,2	37,7
6. Mesitinspath	186,2	93,1	37,2
7. Magnesit	181,2	90,6	36,2
8. Zinkspath	177,6	88,8	35,3
9. Lichtes Rothgültigerz	1125,0	562,5	112,5
10. Dunkles „	1183,0	391,5	118,3
1. Chrysoberyll **)	1300,9	185,8	37,1
2. Olivin	416,0	104,0	41,6

*) Aelteres Atg. der Beryllerde.

**) Formel: $(\ddot{A}lFl_3 + SiFl_3) + 2\ddot{A}l_3\ddot{S}i_2$.

3. Bittersalz	881,0	98,0	44,0
4. Pikrosmin	1587,0	122,0	46,7
5. Topas	2344,0		42,6
1. Schwefel			98,4
2. Skorodit	894,7	149,1	47,1
1. Strahlkies	157,5		52,5
2. Schrifterz	1137,5		113,7
3. Cölestin	294,2	147,1	49,0
4. Schwerspath	323,6	161,8	53,9
5. Bleivitriol	301,6	150,8	50,2
1. Andalusit	962,5	192,5	41,8
2. Spodumen*)	3216,7	169,3	43,5
1. Arsenikkies	333,0		66,6
2. Olivenit	822,7	137,1	51,4
3. Libethenit	808,4	134,7	50,5
1. Aragonit	216,0	108,0	43,2
2. Strontianit	252,0	126,0	50,5
3. Weissbleierz	253,0	126,5	50,6
4. Witherit	286,4	143,2	57,3
5. Salpeter	652,5	326,2	81,5
6. Bournonit	3223,3		97,5
1. Kupferglanz	174,0		58,0
2. Sprödglaserz	1771,0		110,7
1. Scheelit	301,6	150,8	50,3
2. Fergusonit	967,5	138,2	57,0
3. Gelbbleierz	355,9	177,9	59,3
1. Zirkon	370,3	185,1	41,1
2. Rutil	122,3		40,8
3. Zinnstein	134,4		44,8
1. Skapolith**)	1729,4	192,1	54,0
2. Mejonit***)	1558,2	194,8	55,6
3. Wernerit†)	1909,0	190,9	51,6

*) $\dot{K}_4\ddot{S}i_4 + 4\ddot{A}l\ddot{S}i_2 - 3\dot{R} = 2{,}25\ \dot{L}i + 0{,}75\ \dot{N}a$.

**) $\dot{N}a + 2\dot{C}a + 2\ddot{A}l + 4\ddot{S}i$.

***) $3\dot{C}a + 2\ddot{A}l + 3\ddot{S}i$.

†) $3\dot{C}a + 3\ddot{A}l + 4\ddot{S}i$.

4. Barsowit	2133,0	194,0	52,0
5. Gehlenit	2505,3	156,6	51,1
1. Vesuvian*)	848,1	141,3	44,6
2. Anatas	134,0		44,6
3. Quecksilberhornerz	261,3		130,6
1. Leucit	3343,0	238,8	63,1
2. Analcim	4057,7	202,9	62,4
3. Hauyn	2902,2	207,3	59,2
4. Nosean	2738,3	228,2	63,7
5. Sodalit	2682,0	244,0	68,8

Die Schlüsse, welche der Verfasser aus den hier mitgetheilten Thatsachen zieht, sind folgende:

I. Das Gesetz der Isomorphie hat einen sehr weiten Umfang; es schliesst den längst bekannten Fall — gleiche oder analoge Verbindungen von Elementen sind isomorph, d. h. den gewöhnlichsten — ein; ungleiche Verbindungen der nämlichen oder verschiedener Elemente können isomorph sein, und wenn dies stattfindet, so sind ihre Atomvolume gleich oder proportional.

II. Auch bei verschiedenartiger Spaltbarkeit können Substanzen isomorph sein, jedoch erfordert dieser Punkt noch weitere Untersuchungen.

III. Die Verhältnisse der Atomvolume der im Vorhergehenden aufgestellten drei Reihen sind sämmtlich von Interesse, besonders die der dritten (C). Im Allgemeinen zeigt sich in ihr Gleichheit oder Annäherung, auch in Fällen, wo die Reihe A kein einfaches Verhältniss darbietet.

IV. Körper von gleichem Atomvolum können ganz verschiedene Krystallform haben, so dass jenes mithin die letztere nicht bedingt. Der Quarz hat das Atomvolum der Feldspäthe (interessant wegen ihres häufigen Zusammenvorkommens) allein sie sind nicht isomorph.

V. Da das Verhältniss der Atomvolume durch das Volum der Elementaratome der Verbindungen dargestellt wird, so lässt sich schliessen, dass in letzteren die Elementaratome nicht mit

*) $3\dot{R} + \ddot{A}l + 2\ddot{S}i. - 3\dot{R} = 0{,}66\,\dot{F}e + 2{,}67\,\dot{C}a.$

einander vereinigt sind, sondern dass unter ihrem gegenseitigen Einfluss jedes in gleicher Art verändert ist, und ein mittleres Resultat der thätigen Molekularkräfte darstellt. Wenn die Elementaratome, wie man gewöhnlich annimmt, wirklich vereinigt wären, so müsste das Atomvolum des Aggregats das Atomvolum der Verbindung sein, so dass bei allen Vergleichen zwischen verschiedenen Substanzen, der Werth des Aggregats (die Summe der Atomvolume der einzelnen Elemente) das wahre Verhältniss ausdrücken würde. Es scheint jedoch, dass die wahren Atomvolumverhältnisse sich in den Elementaratomen der Verbindungen finden, viel deutlicher und einfacher, als in den Resultaten des Aggregats. Dieser Schluss steht mit den angenommenen Vorstellungen über chemische Verbindung im Widerspruch, allein wenn unsere Voraussetzungen richtig sind — wir geben zu, dass sie weiterer Untersuchung bedürfen — so sehen wir nicht, wie er zu beseitigen wäre.

Wir fügen hier einige Worte über die Bezeichnung der Isomorphie ungleichartiger Verbindungen hinzu. Heteromerie, wie man vorgeschlagen hat, kann dafür nicht gebraucht werden, da dieser Ausdruck in Beziehung steht zur *Isomerie*. Wir schlagen die Ausdrücke *isonome* und *heteronome Isomorphie* vor, je nachdem letzterer zwischen Substanzen von gleicher oder ähnlicher und zwischen solchen von ungleicher Constitution stattfindet.

Anmerkung zu vorstehendem Aufsatze. Dana hat den schon länger bekannten Fällen von Isomorphie bei ungleicher Constitution mehrere sehr interessante hinzugefügt, und es ist nur zu wünschen, dass alle dahin gehörige Substanzen ihrer Form nach genau verglichen werden; eine Zusammenstellung ihrer Axenverhältnisse, der Ausbildung ihrer Combinationen, ihrer gemeinsamen Flächen, ihrer Spaltbarkeit u. s. w. ist ein dringendes Bedürfniss. Ohne Zweifel ist, für den gegenwärtigen Zustand unserer Kenntnisse die (annähernde) Gleichheit oder die Proportionalität der Atomvolume die einzige passende Erklärung für die (annähernde) Gleichheit der geometrischen Form der Körper. Ich habe diesen Schluss aus eigenen Untersuchungen, namentlich an den Turmalinen, gezogen, und an ihnen

mit Sicherheit dargethan, dass Isomorphie nicht nothwendig gleiche Constitution bedingt; sie kann bei ähnlicher, selbst bei sehr verschiedener Natur und Gruppirung der Elemente vorkommen.

C. Rammelsberg.

XXV.

Ueber den Matlockit, ein neues Oxychlorid des Bleis.

Von

R. P. Grez.

(*Phil. Mag. August* 1851. 120.)

Das fragliche Mineral wurde in geringer Menge zu Cromfort, bei Matlock, neben einigen Exemplaren von Phosgenit, einem Chlorblei-Bleicarbonat, in alten Halden aufgefunden. Nach der Analyse des Dr. R. A. Smith von Manchester besteht es aus

Chlorblei	55,177
Bleioxyd	44,300
Wasser	0,072
	99,549

Der Theorie nach sollte es bestehen aus:

Chlorblei	55,46
Bleioxyd	44,53
	99,99

Diese Zahlenverhältnisse entprechen einer bestimmten chemischen Zusammensetzung von 1 Aeq. Chlorblei und 1 Aeq. Bleioxyd. Dieses Mineral unterscheidet sich daher vom Mendipit, da in letzterem das Verhältniss des Chlorids zum Bleioxyd wie 1 : 2 ist.

Das spec. Gewicht des Matlockit ist 7,21; Härte 2,5 bis 3. Farbe gelblich, zuweilen ins Grüne geneigt. Glanz diamantartig, auch perlmutterartig, durchscheinend, durchsichtig. Etwas schwer spaltbar, parallel mit P. Bruch uneben, schwach muschlig. Vor dem Löthrohr zerknistert er, vorsichtig erhitzt schmilzt er zu einer graulich gelben Kugel.

Krystalle tafelförmig, gewöhnlich dünn und über einander gelagert, auch schwach gekrümmt. Die Grundform ist eine grade vierseitige Säule. Dr. Smith analysirte auch den Phosgenit und fand:

Chlorblei	51,784
Bleicarbonat	48,215
	99,999

Es ist demnach 1 Aeq. Chlorblei mit 1 Aeq. Bleicarbonat verbunden, was ganz mit den Angaben von Klaproth und Berzelius übereinstimmt.

XXVI.

Ueber Reactionen des Jod-, Brom- und Chlorkaliums, bei Gegenwart gewisser Salze.

Von

Besnou, Apotheker zu Brest.

(*Compt. rend. XXXIII*, 141.)

Reaction des Jodkaliums.

Gemischt mit:	An der Luft gerieben.	In heiss. concentrirter Lösung.	In einer Röhre über der Alkohollampe erhitzt.
Salpeters. Ammoniak	Schnelle Zersetzung, es wird gelb und durch Stärkmehl gebläut	Gelbe Färbung, durch Stärkmehl gebläut.	Sogleich reichliche violette Dämpfe
Schwefels. Ammoniak	—	—	—
Phosphors. Ammoniak	Noch schneller	—	—
Oxalsaurem Ammoniak	Schnell	—	—
Anderhalb kohlensaurem Ammoniak	—	Keine sichtbare Zersetzung	—
Chlorammonium	—	—	—
Salpeters. Natron	Keine sichtbare Zersetzung	—	Ziemlich bemerkbare Entwicklung von Joddämpfen
Schwefels. Natron	—	—	—
Phosphors. Natron	—	—	—
Chlors. Natron	—	—	—
Kohlens Natron	—	—	—
Chlornatrium	—	—	—
Schwefels. Magnesia	Sehr schnelle Einwirkung	—	erfordert eine viel höhere Hitze Sogleich Joddämpfe.

Gemischt mit:	An der Luft gerieben.	In heiss. concentrirter Lösung.	In einer Röhre über der Alkohollampe erhitzt.
Salpeters. Kalk	Sehr schnelle Einwirkung.	Keine sichtbare Zersetzung.	Sogleich Joddämpfe.
Chlorcalcium	—	—	—
Salpeters Kali	Keine Reaction	Keine Reaction	Keine Reaction
Schwefels. Kali	—	—	—
Chlorkalium	—	—	—
Kohlens. Kali	—	—	—
Borsäure	Reaction	Reaction	Reaction, Entwicklung von Joddämpfen,
Geglühte Kieselsäure	Keine Reaction	Keine Reaction	Entwicklung von Jod bei erhöhter Temperatur
Meersalz	Zersetzung	—	Reaction viel schneller als mit reinem Chlornatrium.

Bromkalium.

Gemischt mit:	An der Luft gerieben.	In heisser concentrirter Lösung.	In einer Röhre über der Weingeistlampe erhitzt.
Salpeters. Ammoniak	Nichts bemerkbar	Nichts bemerkbar	Entwicklung von Brom weniger leicht als beim Jod
Schwefels. Ammoniak	—	—	Wenig bemerkbar
Phosphors. Ammoniak	—	—	Entwicklung von Bromwasserstoffsäure
Chlorammonium	—	—	Nichts
Kohlens. Ammoniak	—	—	—
Schwefels Natron	—	—	—
Schwefels. Magnesia	—	—	Entwicklung von Bromwasserstoff
Salpeters. Kalk	—	—	Ein wenig Bromdämpfe
Chlorcalcium	—	—	Nichts
Salpeters. Kali	—	—	—

Chlorkalium.

Gemischt mit:	An der Luft gerieben.	In heisser concentrirter Lösung.	In einer Röhre über der Weingeistlampe erhitzt.
Salpeters. Ammoniak	—	Nichts bemerkbar	Entwicklung von Chlor bei einer starken Hitze
Phosphors. Ammoniak	—	—	Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure.
Chlorammonium	—	—	Langsame Einwirkung, zuletzt Entwicklung von Säure
Schwefels. Magnesia	—	—	Entwicklung von Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure.
Schwefels. Natron	—	—	Nichts
Salpeters. Kali	—	—	—
Salpeters. Kalk	—	—	—

Aus diesen Reactionen geht hervor:

1. dass das Chlorkalium viel beständiger ist, als das Bromkalium und vorzüglich als das Jodkalium.

2. Alle Ammoniaksalze scheinen das Jodkalium bei gewöhnlicher Temperatur zu zerlegen und das Jod in Freiheit zu setzen.

3. Die Kalk- und Magnesiasalze wirken ebenso.

4. Die Natronsalze setzen das Jod erst nach ihrer Schmelzung im Krystallwasser, also über 100°, in Freiheit.

5. Es ist wahrscheinlich, dass alle Salze, welche Krystallwasser enthalten, eine den schwächsten Säuren analoge Wirkung haben.

6. Es ist nicht zu bewundern, wenn die Atmosphäre Jod enthält, es muss in ihr frei und unverbunden sein, weil hier gezeigt wurde, dass das beständigste Jodür sein Jod schon bei gewöhnlicher Temperatur verliert unter Einfluss der einfachen Berührung mit Kalk-, Magnesia- und Ammoniaksalzen, welche man beständig in allen Wässern, in allen Bodenarten findet.

7. Die Kalisalze hingegen halten das Jod zurück oder binden es. Dies erklärt den Vortheil oder die Nothwendigkeit etwas ätzendes oder kohlensaures Kali hinzuzufügen, bevor man die Producte einäschert, in denen man Jod entdecken will, wie Leberthran und die jodarmen Pflanzen.

8. Die Zersetzung der Bromüre ist viel schwieriger, als die der Jodüre, aber leichter als die der Chlorüre. Wenn das Brom ebenso hervorstechende Reactionen dargeboten hätte wie das Jod, so hätte man es schon früher entdecken müssen; da aber das Jod sich mit so grosser Leichtigkeit entwickelt und übrigens in sehr geringer Menge in den Wässern und dem Boden enthalten ist, so lässt sich ebenfalls leicht erklären, wie es hat so lange den Beobachtungen der Chemiker entgehen können,

9. Trotz der viel grösseren Beständigkeit der Chlorüre, enthalten die geglühten salzigen Rückstände der Wässer oder der organischen Produkte nicht immer die ursprüngliche Menge der Chlorüre, ebenso variirt die Menge der freien Alkalien je nach der Natur der vorhandenen Elemente und der Temperatur, bei welcher die Einäscherung stattfand;

10. Endlich zeigt die schwefelsaure Magnesia eine eigenthümliche Art der Einwirkung, durch die man veranlasst werden könnte, die Magnesia mehr der Thonerde zu nähern, von welcher es gewöhnlich getrennt wird.

XXVII.

Quantitative Bestimmung des Eisens.

Penny (*Report of the twentieth meeting of the british association for the advancement of science. London 1851*) schlägt zur Bestimmung des Eisens in Eisenerzen u. s. w. folgendes Verfahren vor, welches sich auf das von Margueritte zuerst benutzte Princip (d. Journ. 38. 166.) gründet, in der Ausführung aber Vorzüge vor dem von Margueritte angewendeten Verfahren zu besitzen scheint. Statt des übermangansauren Kalis wendet der Verfasser doppelt-chromsaures Kali an.

Die titrirte Flüssigkeit wird bereitet, indem man in ein gewöhnliches Alkalimeter 44,4 Grm. doppelt-chromsaures Kali bringt und dieses in so viel Wasser löst, dass das Alkalimeter bis 0 gefüllt wird. 100 Grm. Eisenerz werden in Salzsäure gelöst, das Eisenoxyd wird durch eine hinreichende Menge von schwefligsaurem Natron zu Oxydul reducirt, der Ueberschuss von schwefliger Säure durch Sieden ausgetrieben und dann die titrirte Flüssigkeit zugegossen, bis die Lösung mit Kaliumeisencyanid keinen blauen Niederschlag mehr giebt. Die Anzahl von Theilungen des Alkalimeters deren Inhalt verbraucht worden ist, dividirt durch 2 giebt die Procente von metallischem Eisen im Erze.

Bei Versuchen mit reinem metallischen Eisen und Eisenoxydul, um die einem gewissen Gewichte Eisen genau entsprechende Menge von doppelt-chromsauren Kali zu finden, wurden im Mittel 88,7 des Salzes auf 100 Eisen erfordert.

XXVIII.

Versuche über die zur Ernährung der Haferpflanze nothwendigen anorganischen Stoffe.

Vom

Fürsten zu **Salm-Horstmar.**

(Fortsetzung der Abhandlung in Band LIII.)

(Hierbei eine Tabelle.)

Die beifolgende Tabelle enthält diejenigen Versuche in fortlaufenden Nummern, welche ich mir anzustellen vorbehielt, über die besonders zur Fruchtbildung des Hafers nothwendigen anorganischen Stoffe.

Das bei diesen Versuchen beobachtete Verfahren ist dasselbe, wie es im 52. Bde. p. 1. beschrieben ist. Auch die Gefässe waren von Wachs wie jene. 4 Loth pulversirter Bergkrystall bildete wieder das Wurzel-Medium, wo sich nicht ein anderes in der Tabelle angeführt findet.

Die zugesetzten Stoffe waren auf gleiche Weise zubereitet wie früher. Abweichungen finden sich in der Tabelle besonders bemerkt.

Die Thonerde wurde aus öfter umkrystallisirtem Ammoniakalaun durch Digestion mit kohlensaurem Ammoniak gefällt.

Das phosphorsaure Eisenoxyd war etwas basisch.

Der Grund, weshalb das Titan mit in den Kreis der Zusätze aufgenommen wurde, liegt darin, weil sich in dem Versuch Nr. 28. mit Thon von Gross-Almerode circa 1 p. C. Titan-Säure fand, und das Forschen nach dem Grund des Gelingens der Fruchtbildung mit diesem Thon, die Anwendung seiner Bestandtheile verlangt. (Dieses rechtfertigt sich um so mehr, als ich in den meisten Bodenarten Titan fand, und namentlich in dem gewiss sehr verbreiteten Meeres-Sand der

Nordsee. — Auch muss bemerkt werden, dass dieser verbreitete Bestandtheil — bei Bodenanalysen ganz unberücksichtigt blieb).

Aber nicht das Titan, sondern ein kleiner Natron-Gehalt war es in diesem Thon von Almerode, welcher sich als wesentlich zur Fruchtbildung des Hafers erwies neben einem basisch phosphorsauren Eisensalz, und nicht der Thonerdegehalt.

Obgleich die Thonerde bei früheren Versuchen als Bedingung zur Fruchtbildung der Haferpflanze erschien, so gaben die betreffenden Versuche dennoch den Beweis des Gegentheils, denn wenn hier das basisch phosphorsaure Eisenoxyd als die Thonerde ersetzend erscheint, so scheint dieses den Schluss zu rechtfertigen, dass die Thonerde nicht wesentlich ist, sondern bei diesen Versuchen nur die Rolle einer Unterhändlerin spielte.

Dass aber die basisch phosphorsauren Salze nothwendig zur Fruchtbildung sind, das scheint aus den angestellten Versuchen klar zu folgen. So wie die Phosphorsäure denn auch in der natürlichen Erde wohl nur in basischer Verbindung vorkommt.

Die nachtheilige Wirkung des kohlensauren Natrons ist nach dem betreffenden Versuche nicht zu verkennen, so wie die des kohlensauren Kalis. Sie scheinen nur in Verbindung mit Stickstoff der Pflanze zuzusagen.

Unerwartet war mir das Resultat des Versuchs ohne kieselsaures Kali, d. h. ohne auflösliche Kieselsäure, eine Haferpflanze mit glücklichem Erfolge zu ziehen. Die Pflanze enthielt wirklich Kieselsäure, die sie folglich aus dem für unauflöslich gehaltenen Quarz aufgelöst zu haben scheint, denn sie wurde absichtlich mit doppelt destillirtem Wasser sehr sparsam begrossen und gegen Staub geschützt unter einem Glaskasten gezogen.

Die Vermuthung von Wolff, dass die Pflanze der Kieselerde nicht nothwendig zur Nahrung bedarf, findet hierdurch nicht ihre Bestätigung, obgleich mich das Paradoxe dieser Vermuthung, diesen Versuch anzustellen bewog, was ich dankbar anerkenne.

Das Scelett dieser Pflanze bestand entschieden aus Kieselsäure.

Das Gewicht dieser bei 80° getrockneten Pflanze war =
0,478 Gr. ohne das eine Fruchtkorn, das sie trug.
0,036 „ wog das Fruchtkorn (wurde nicht verbrannt).

0,514 Gr. Gewicht der Pflanze ohne die Wurzel.

Die Asche davon wog = 0,032 Gr.

Das Kieselscelett wog = 0,007 Gr. ohne Kohlenrückstand.

Die Asche enthielt daher 23 p. C. Kieselsäure. Dieser Kieselsäuregehalt stimmt auf bemerkenswerthe Weise mit dem Kieselsäuregehalt einer von mir unter ganz andern Verhältnissen gezogenen Haferpflanze, welche ich in diesem Journal Bd. 39. 1846. p. 270. mittheilte.

Dass die Versuche mit salpetersaurem Kali ohne Ammoniak kräftige Pflanzen geliefert haben, ist gleichfalls nicht ohne Interesse. Ebenso dass die Gegenwart des Humus nicht nöthig ist zur Beförderung der Vegetation — durch salpetersaures Kali — wenn die übrigen anorganischen Stoffe nicht fehlen neben der passenden Stickstoffverbindung, welche hier die Stelle des Humus ersetzen.

Wie sehr die Quantität der anorganischen Zusätze auf die Pflanze wirkt, dafür sprechen die Versuche von Magnus entschieden.

Versuch 79. verdient besondere Beachtung, weil diese Pflanze ganz ohne Nebensprosse blieb — also hier die Vegetation ganz normal endigte. Es ist möglich, dass kieselsaurer Kalk hier von Einfluss war.

Versuch 76. hat Interesse, weil hier ein natürlicher Sand mit den gewöhnlichen Zusätzen — aber ohne Natron, keine Frucht trug.

Versuch 75. zeigt die Nothwendigkeit des Eisens wieder recht deutlich für diese Pflanze.

Zur bessern Uebersicht stelle ich nachstehend die Versuche zusammen, welche Frucht trugen.

Nr. 27.	mit Thonerdehydrat	7	Blüthen	2	Früchte	2	Nebensprossen
„ 28.	„ Thon von Almerode	8	„	5	„	2	„
„ 30.	„ Feldspath	4	„	2	„	2	„

Nr. 31.	„ Thonerde-Silicat	6	Blüthen	2	Früchte	2 Nebensprossen
„ 33.	„ gegl. Bachsand	9	„	8	„ —	„
„ 34.	„ „	8	„	6	„ —	„
„ 35.	„ in Salzsäure gekocht. Bachsand	11	„	9	„ —	„
„ 58.	„ Thonerde und Natron	6	„	6	„ Spur	„
„ 59.	„ desgl. ohne Mangan	6	„	4	„ —	„
„ 68.	ohne Thonerde mit phosphors. Eisenoxyd	4	„	5	„ —	„
„ 72.	mit salpeters. Natron ohne Thonerde ohne phosphors. Eisenoxyd	8	„	1	„ —	Ohne kiesels. Kali.
„ 79.	mit salpetersaurem Natron und mit Quarz geglühtem essigsaurem Kalk, ohne Thonerde	3	„	3	„ —	„

und ziehe hieraus das Schlussresultat, dass das Natron die wesentliche Bedingung zur Fruchtbildung des Hafers ist, wenn die basisch phosphorsauren Salze, sowie die übrigen bis zur Blüthenbildung ausreichenden 8 anorganischen Stoffe, nämlich: Kali, Natron, Kalk, Talkerde, Eisenoxyd, Kieselsäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure, nebst den alkalischen Stickstoffverbindungen nicht fehlen, und dass die Thonerde nur als vermittelnde Speisekammer anzusehen ist. Dass das Mangan unwesentlich bei der Fruchtbildung ist, kann noch zweifelhaft bleiben, sowie das Chlor, und weil sich die Chlorfrage mit dem Bergkrystall nicht entscheiden lässt, so behalte ich mir vor, durch einen Versuch in chemisch reinem Silber die Chlorfrage zu entscheiden, wobei noch alles Mögliche geschehen soll, um wegen der Mangan-Frage ins Reine zu kommen.

Ich behalte mir vor in einem der nächsten Hefte meine Versuche über den Sommer-Rübsen mitzutheilen, welcher Pflanze die Bedingungen des Hafers zu entsprechen scheinen — wenigstens bis zur Fruchtbildung. Das Hafer-Schema scheint also einem grossen Kreis der Pflanzenwelt anzupassen, was künftige Schritte auf diesem Wege sehr erleichtern wird.

XXIX.

Ueber einige Untersuchungen, welche unter Leitung des Hofr. Wöhler in dem Göttinger Laboratorium ausgeführt worden sind.

(Nachrichten von der G. A. Universität und der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen.)

1. Ueber die Erzeugung des Cyans aus dem Stickstoff der Luft; von H. Rieken.

Die durch die Cyankaliumbildung in den Hohöfen zuerst angeregte, sowohl in theoretischer als in practisch-technischer Beziehung so ausserordentlich wichtige Frage, ob unter geeigneten Umständen wirklich aus dem Stickstoff der Luft Cyan erzeugt werden kann, wurde bisher theils bejaht, theils verneint. Diese widersprechenden Angaben und Ansichten veranlassten eine Reihe von Versuchen, aus denen das positive Resultat hervorgegangen ist, dass kohlensaures Kali, innig gemengt mit Kohle und erhitzt in einem glühend zugeführten Strom von Stickgas, bei einer Temperatur, bei der das Kalium reducirt wird, vollständig in Cyankalium verwandelt wird, — ein Resultat, welches übrigens, wie es sich nach Beendigung dieser Versuche fand, bereits schon früher von Bunsen und Playfair bei ihren Untersuchungen über den Process der englischen Roheisenhereitung erhalten, aber allgemein übersehen worden war.

Bei diesen Versuchen wurde alle erdenkliche Sorgfalt angewendet, um die Bildung von Cyan aus einem zufälligen Stickstoffgehalt der Kohle oder einem Ammoniakgehalt des angewandten Stickgases zu vermeiden. Sie geschahen mit Anwendung

theils von Porcellanröhren, theils von beschlagenen Flintenläufen und bei der stärksten, durch Gebläsefeuer hervorgebrachten Weissglühhitze. Eine so hohe Temperatur und die Zuführung des Stickgases in glühend heissem Zustande scheinen für die Cyanerzeugung nothwendige Bedingungen zu sein, deren Erfüllung bei der practischen Anwendung in grossem Maassstabe freilich mit grossen Schwierigkeiten verknüpft sein wird. (Annal. d. Ch. Bd. 79. p. 77).

2. *Ueber das Vorkommen des Amygdalins;* von W. Wicke.

Das Amygdalin scheint viel verbreiteter vorzukommen und eine grössere botanisch-physiologische Bedeutung zu haben, als man bisher annahm. Aus den Versuchen des Verfassers, die im Mai angestellt wurden, geht hervor, dass es namentlich auch ein fast allgemeiner Bestandtheil der Pomaceen ist. Die Nachweisung geschah dadurch, dass die Theile der verschiedenen Pflanzen mit Wasser destillirt und das Destillat vermittelst eines Eisensalzes auf Blausäure geprüft wurde. Auf diese Weise wurde es nachgewiesen in den jungen Trieben mit den noch unentfalteten Blättern, in den Blattfiedern, Blattstielen und besonders in der Rinde von *Sorbus aucuparia,* in der Rinde und den jungen Trieben von *Sorbus hybrida*, in den Trieben und Blüthen von *Sorbus torminalis*, (viel weniger hier in den Blättern, Blüthenstielen und der Rinde), in den Blättern, jungen Früchten, jungen Trieben und besonders reichlich in der Rinde von *Amelanchier vulgaris*, in den noch sehr jungen Trieben von *Coteonaster vulgaris* (nicht in der Rinde, in den Blumen und Blättern), in den noch sehr jungen Trieben von *Crataegus oxyoantha* (später in keinem Theil), in den sehr jungen Trieben von *Prunus domestica* (später in keinem Theil), in allen Theilen von *Prunus Padus,* namentlich auch in den Blättern in so reichlicher Menge, dass sich aus dem Destillat Tropfen von Bittermandelöl ausschieden. — Dagegen konnte es nicht nachgewiesen werden in den grünen Organen, der Wurzel- und und Astrinde, den Blättern, jungen Trieben und Fruchtknoten von *Prunus Cerasus,* in dessen Fruchtkernen es bekanntlich enthalten ist, nicht in den Blättern, der Rinde etc., von *Prunus Mahaleb* und *Pyrus Malus.* (Annal. Bd. 79. p. 79).

3. *Ueber Chlormagnesium-Ammoniak;* von W. S. Clark.

Das Chlormagnesium ist bekanntlich für sich nicht flüchtig; auch ist eine Verbindung desselben mit Ammoniak bis jetzt nicht bekannt gewesen. Eine solche existirt aber und sie ist flüchtig. Sie wird gebildet, wenn man Chlormagnesium bei Silberschmelzhitze in einem Strom von Ammoniakgas erhitzt. Sie sublimirt sich dabei als ein weisses amorphes Pulver, wie es scheint, nur in Ammoniakgas unzersetzt flüchtig. Schon durch die Feuchtigkeit der Luft wird sie vollständig zersetzt Sie besteht aus $MgCl + 2NH_3$. (Das Magnesium ist offenbar ein flüchtiges Metall. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit weisser Flamme, wie Zink, unter Bildung eines weissen Dampfes von Talkerde). (Annal. Bd. 78. p. 369).

4. Beobachtungen über das Telluräthyl; von J. W. Mallet.

Aus dieser Untersuchung, der leider durch die Seltenheit des Materials sehr enge Grenzen gesetzt werden mussten, ist das merkwürdige Resultat hervorgegangen, dass sich das schon früher vom Ref. entdeckte Telluräthyl, C_4H_5Te, wie ein organisches Radical verhält, welches sich, gleich einem Metall, mit Sauerstoff zu einem basischen Oxyd, mit Chlor, mit Schwefel verbinden kann. Das Telluräthyloxyd, C_4H_5TeO, entsteht bei der Einwirkung von mässig starker, erwärmter Salpetersäure auf das Telluräthyl. Beim Verdunsten der Lösung bleibt das salpetersaure Telluräthyloxyd, $C_4H_5TeO + NO_5$, als eine farblose, krystallinische, in Wasser wieder vollkommen lösliche Masse zurück, die beim Erhitzen für sich wie Schiesspulver abbrennt. Beim Vermischen ihrer Lösung mit Chlorwasserstoffsäure scheidet sich ein schweres, in Wasser unlösliches, farbloses Liquidum aus. Dies ist das Telluräthyl-Chlorür, C_4H_5TeCl. Es diente als Material zur Isolirung des basischen Oxyds, da es die Eigenschaft hat, sich unter heftiger Einwirkung mit Silberoxyd selbst unter Wasser wechselseitig zu zersetzen. Man erhält auf diese Art eine Lösung von Telluräthyloxyd in Wasser, nach deren Verdunstung das Oxyd als eine farblose, sehr krystallinische, in Wasser leicht lösliche Masse zurückbleibt, die unmittelbar mit Säuren Salze bildet. Schweflige Säure reducirt aus seiner Lösung das Radical, das Telluräthyl, in rothen Tropfen; Salzsäure fällt daraus Telluräthylchlorür in farblosen Tropfen, und Schwefelwasserstoff bewirkt darin einen orangefarbenen, beim Erhitzen der Flüssigkeit zu schweren, schwarzen Tropfen

schmelzenden Niederschlag, der ohne Zweifel die Schwefelverbindung des Telluräthyls ist. Mit Platinchlorid giebt es einen gelben, mit Quecksilberchlorid einen weissen Niaderschlag. Mit einer concentrirten Lösung von Chlorammonium vermischt, entwickelt es Ammoniak, und es scheidet sich eine noch nicht näher untersuchte Chlorverbindung in sternförmig gruppirten Prismen von der Form des Gypses aus. (Annal. Bd. 79. p. 223).

5. Ueber das wolframsaure Wolframoxyd-Natron; von H. Wright.

Dieser schöne Körper, der bis jetzt nur durch Einwirkung von Wasserstoffgas auf erhitztes saures wolframsaures Natron dargestellt worden war, kann auch, und zwar viel leichter und zweckmässiger, durch Einwirkung von Zinn auf das erhitzte Salz hervorgebracht werden. Man nimmt hierzu das krystallisirte wasserfrei gemachte zweifach wolframsaure Natron oder auch ein Gemenge von 2 Aeq. oder 7 Th. Wolframsäure und 1 Aeq. oder 3 Th. kohlensaurem Natron, das man in einem Porcellantiegel über der grossen Spirituslampe zusammenschmilzt und in welches man allmählich noch so viel Wolframsäure einträgt, als es aufzulösen vermag. In die schmelzende Masse legt man nun Zinn in einzelnen kleinen Stücken. Die Bildung der Würfel an der Oberfläche des schmelzenden Zinns beginnt sogleich, man sieht wie sie wachsen und bald die ganze Masse erfüllen. Diese ganze Krystallisationserscheinung ist um so wunderbarer, als sie sehr rasch vor sich geht und die Substanz der Würfel selbst bei dieser Temperatur durchaus nicht schmelzbar ist, wie es denn auch wenige Körper geben mag, die, aus so kleinen Massen entstehend, so verhältnissmässig grosse Krystalle bilden. Zum Gelingen der Operation und zur Erhaltung schöner und grosser Krystalle ist es nothwendig, dass man eine nur eben zum Schmelzen des Salzes hinreichende Hitze anwendet und dass man den Process nur ganz kurze Zeit dauern lässt. Zur Isolirung der gebildeten Würfel wird die erkaltete Masse abwechselnd mit Kalilauge und Salzsäure behandelt. Sie werden auf diese Weise mit ihrem vollkommen goldgelben Metallglanz in scharfen Krystallen und bis zur Grösse von Stecknadelköpfen erhalten. Ihr specifisches Gewicht ist 6,617. Sie sind vollkommene Leiter für den electrischen Strom.

6. Ueber das Phosphorwolfram; von Demselben.

Eine Verbindung von Wolfram mit Phosphor war noch nicht bekannt. Erhitzt man pulverförmiges metallisches Wolfram in Phosphorgas bis zum Glühen, so entsteht W_3P_2 als ein dunkelgraues, unansehnliches, sehr schwer oxydirbares Pulver. Viel merkwürdiger ist das Phosphorwolfram, welches durch Reduction eines Gemenges von Wolframsäure und Phosphorsäure bei sehr hoher Temperatur im Kohlentiegel gebildet wird und welches nach der Formel W_4P zusammengesetzt ist. Man erhält es auf diese Weise krystallisirt in prachtvollen Krystalldrusen, ganz von dem Habitus gewisser im Mineralreiche vorkommender, mit Krystallen ausgefüllter Drusenräume. Die Entstehung dieses schönen Gebildes war nicht die Sache eines einmaligen Zufalles, sondern bei vier verschiedenen Versuchen wurde jedesmal dasselbe Resultat erhalten. Stets bildete sich eine den Dimensionen des Koblentiegels entsprechende, mehrere Zoll hohe und über Zoll breite, hohle Masse von grauem, zusammengesinterten Phosphorwolfram, im Innern ausgekleidet mit den glänzendsten Krystallen, von denen viele, die allerdings nur sehr dünne Prismen sind, die Länge von fast einem Zoll erreichen. Sie haben eine dunkle Stahlfarbe, verbunden mi einem ausserordentlich lebhaften Metallglanz. Sie sind sechsseitige Prismen, wie es scheint ganz von der Form des Gypses. Ihr specifisches Gewicht ist 5,207. Sie sind vollkommene Leiter für den electrischen Strom.

In einer Temperatur, in welcher Mangan schmilzt, ist dieses Phosphorwolfram unveränderlich. An der Luft bis zum Glühen erhitzt, erleidet es kaum eine Veränderung. Auf einer Kohle im Sauerstoffgasstrom erhitzt, verbrennt es mit grossem Glanz und unter Bildung eines tief blauen Sublimats. Mit eben so blendendem Glanz verbrennt es auf schmelzendem chlorsaurem Kali. Es wird von keiner Säure, selbst nicht von Königswasser angegriffen.

Zur Darstellung dieses schönen Körpers wurde rohe, kalkhaltige, im Thontiegel geschmolzene Phosphorsäure angewendet die als grobes Pulver mit der Wolframsäure vermischt wurde, und zwar in dem Verhältniss von 2 Aeq. PO_5 : $1WO_3$, also = 9 : 7. Zu den einzelnen Versuchen wurden 20 bis 30 Grammen Wolframsäure genommen. Das Gemenge wurde in einem

Kohlentiegel wenigstens eine Stunde lang einer Hitze ausgesetzt, bei welcher Nickel vollständig in Fluss geräth. Die Bildung dieser frei und oft ganz isolirt in den hohlen Drusenraum hineinreichenden Krystalle geschieht wahrscheinlich in der in dem Innern der Masse anfangs noch unzersetzt gebliebenen, flüssigen Phosphorsäure, die dann, allmählich zu Phosphor reducirt, verflüchtigt wird und den Raum hohl und mit den vorher gebildeten Krystallen erfüllt zurücklässt. (Annal. Bd. 79. p. 244).

7. Krystallisirtes Kupfer.

Bekanntlich wird aus einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in verschlossenen Gefässen durch Phosphor das Kupfer vollständig reducirt, indem es, je nach der Dauer, mehr oder weniger dicke, sehr krystallinische Rinden von der Form der Phosphorstücke und von schöner, heller Kupferfarbe bildet. Setzt man hierbei die Phosphorstücke mit blanken Kupferdrähten in Berührung, so findet auch auf diesen die Reduction von Kupfer Statt, und zwar in isolirten, meist wohl ausgebildeten, oktaedrischen Krystallen, die, wenn man den Process Monate lang dauern und dabei in der Lösung noch einen Vorrath von Vitriolkrystallen liegen lässt, von ansehnlicher Grösse erhalten werden (Annal. Bd. 79. p. 126).

8. Krystallisirtes Kupfercyanür, in kleinen rhombischen Prismen von ausserordentlichem Glanz und prächtigem Farbenspiel wird erhalten, wenn man mit Wasser vermischtes Bleikupfercyanür durch Schwefelwsaserstoff zersetzt, mit der Vorsicht, dass von diesem ein Ueberschuss vermieden wird, der sonst auch das entstandene Wasserstoff-Kupfercyanür zerzetzen würde, und die von dem Schwefelblei abfiltrirte Lösung dieses letzteren freiwillig verdunsten lässt, wodurch es sich in Blausäure und krystallisirendes Kupfercyanür zersetzt. Beim Erwärmen werden die Krystalle undurchsichtig weiss, ohne Aenderung der Form und des Gewichts. (Annal. Bd. 78. p. 370).

XXX.

Ueber die Natur und den Ursprung des sauren Princips des Magensafts.

Von

N. Blondlot.

(*Compt. rend. XXXIII.*, 118.)

Dass der Magensaft beständig sauer ist, ist eine bekannte Thatsache; dagegen ist die Natur des sauren Princips noch streitig. Man hat nach einander behauptet, dass es Essigsäure, Phosphorsäure, Chlorwasserstoffsäure, und in der letzten Zeit, dass es Milchsäure sei.

Ich allein habe angegeben, dass diese saure Eigenschaft nur von dem doppelt phosphorsauren *(biphosphate)* Kalk herrühre, und trotz der Einwendungen, welche gegen diese Behauptung gemacht worden sind, bin ich mehr denn jemals von der Richtigkeit dieser Aussage überzeugt.

Die neue Arbeit, welche ich hier vorlege, zerfällt in zwei Theile, von denen der erste zum Zweck hat, die Natur, und der zweite, den Ursprung des sauren Princips, welches im Magensaft vorherrscht, nachzuweisen.

Erster Theil. — Ich stelle zuerst fest, dass das fragliche Princip keine von den vier oben erwähnten Säuren sein kann, weil der Magensaft das Eiweiss nicht coagulirt, was die Abwesenheit der Milchsäure und Chlorwasserstoffsäure beweist; ferner, weil er bei der Destillation weder Essigsäure noch irgend eine andre organische Säure liefert. Was die Phosphorsäure anbelangt, so wissen wir, dass sie im Magensaft als phosphorsaurer Kalk enthalten ist; es folgt daraus, dass, wenn sich auch noch freie Phosphorsäure in ihm vorfindet, diese nur im Zustand eines sauren phosphorsauren Salzes vorhanden sein kann.

Eine eben so einfache als characteristische Thatsache bestärkt mich in dieser Ansicht. Wird der Magensaft mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Kalk zusammengebracht, so findet kein Aufbrausen *Statt, und* er wird nicht merklich neutra-

lisirt. Da nun unter allen Säuren und allen bekannten sauren Salzen sich nur die sauren phosphorsauren Erden so verhalten, so kann man wohl mit Recht vermuthen, dass die in Rede stehende saure Eigenschaft dem sauren phosphorsauren Kalk zugeschrieben werden muss. Man hat wohl eingewendet, dass, wenn der Magensaft den kohlensauren Kalk nicht sättigt, dies daran liege, dass die frei gewordene Kohlensäure in Auflösung bleibt. Aber ich glaube diesen Beweis hinreichend widerlegen zu können, wenn ich darauf aufmerksam mache, dass dieselben negativen Resultate auch in der Siedhitze erhalten werden. Man hat auch behauptet, dass die fragliche Flüssigkeit mit der Kreide deshalb kein Aufbrausen gebe, weil ihre freie Säure zu sehr verdünnt sei; denn concentrirte man sie, so würde die Kreide mit Leichtigkeit angegriffen.

Kann man aber nicht vielmehr glauben, dass ein Theil der Chlorwasserstoffsäure, welche durch den sauren phosphorsauren Kalk unter Einfluss von Wärme aus den Chlorüren abgeschieden ist, im Rückstand von organischen Stoffen zurückgehalten wird, und dass es alsdann diese Säure ist, welche den kohlensauren Kalk angreift?

Zur Unterstützung meiner Behauptung führe ich übrigens noch einen directen Versuch an. Nachdem ich den Magensaft mit kohlensaurem Natron ganz wenig übersättigt habe, verdampfe ich die filtrirte Flüssigkeit und äschere den Rückstand ein. Die Asche wird in mit wenig Schwefelsäure angesäuertem Wasser bei Siedehitze gelöst. Die filtrirte Flüssigkeit giebt mit Kalkwasser einen Niederschlag von wohl characterisirtem phosphorsaurem Kalk.

Dieses beweist bei Abwesenheit jedes andern phosphorsauren Salzes, dass die Säure, welche den phosphorsauren Kalk in Auflösung hielt, sicher Phosphorsäure im Zustande des sauren phosphorsauren Kalkes war.

Zweiter Theil. — Um zur Bestimmung des Ursprungs des sauren phosphorsauren Kalks, welcher im Magensaft enthalten ist, gelangen zu können, untersuche ich zuerst die übrigen anorganischen Bestandtheile dieser Flüssigkeit auf folgende Weise.

Nachdem der Magensaft zur Trockne verdampft ist, verkohle ich den Rückstand. Während dieser Operation sublimirt

sich Chlorammonium. Die Kohle wird mit destillirtem Wasser ausgewaschen, die vollkommen neutralen Waschwasser werden durch Kalkwasser nicht getrübt, was die Abwesenheit löslicher phosphorsaurer Salze beweist. Beim Verdampfen setzen sie cubische Krystalle von Chlornatrium ab, während die Mutterlauge ein zerfliessliches, in Alkohol lösliches Salz zurückhält, das nichts anderes ist, als Chlorcalcium. Endlich liefert die eingeäscherte Kohle eine gewisse Menge phosphorsauren Kalk, welcher, wie wir gesehen haben, im normalen Safte als saurer phosphorsaurer Kalk enthalten war.

Nach dieser qualitativen Analyse bestimmte ich durch die quantitative Analyse die Gewichtsverhältnisse, in welchen die verschiedenen Elemente in der fraglichen Flüssigkeit enthalten sind, und ich fand:

Wasser	96,71
Saurer phosphorsaurer Kalk	0,60
Chlorcalcium	0,32
Chlornalrium	0,10
Chlorammonium	0,36
Organische Stoffe	1,80
Verlust	0,05
	100,00

Was hier zuerst die Aufmerksamkeit auf sich zieht, ist die bedeutende Menge von festen Stoffen im Verhältniss zum Wasser. Kalisalze befinden sich vorzüglich in einer bemerkenswerthen Menge darin. Welcher ist ihr Ursprung? Das Blut, welches alkalisch ist, wird sie nicht völlig gebildet enthalten können, aber es enthält ihre Elemente, nämlich neutralen phosphorsauren Kalk und Chlornatrium. Das letztere wird in den Wänden des Magens zersetzt, in Natron, welches im Blut zurückbleibt und in Chlorwasserstoffsäure, welche im Ueberschuss auf den neutralen phosphorsauren Kalk einwirkt, und die Bildung der zwei erwähnten Salze nach folgender Gleichung veranlasst:

$$2CaO,PO_5 + HCl = CaO,PO_5 + CaCl + HO.$$

Da der neutrale phosphorsaure Kalk die Hälfte seiner Basis an die Chlorwasserstoffsäure abgiebt, so muss eben so viel Calcium in dem einen als in dem andern der erzeugten Salze enthalten sein. Dieses findet auch in der That Statt, denn 0,60 saurer phosphorsaurer Kalk enthalten fast genau dieselbe Menge

Calcium als 0,32 Chlorcalcium. In den Augen eines Chemikers ist diese Thatsache völlig entscheidend.

Was diese Erklärung noch unterstützt, ist die geringe Menge von Chlornatrium, welche der Magensaft enthält. Die grössere Menge desselben ist zur Erzeugung der Chlorwasserstoffsäure zersetzt worden.

Noch eine Eigenthümlichkeit scheint diese Theorie fast zur Gewissheit zu machen. Wirkt verdünnte Chlorwasserstoffsäure im Ueberschuss auf neutralen phosphorsauren Kalk, so bleibt stets eine fast unmerkliche Spur dieser Säure im freien Zustande zurück, was sich leicht nach den bekannten Gesetzen der Affinität erklären lasst. Ebenso enthält auch der Magensaft eine Spur der freien Säure, welche die Ursache ist, dass die Oberfläche des Kalkspathes angegriffen wird. Die Menge derselben ist aber so gering, dass sie nicht die Ursache der sauren Eigenschaft dieser Flüssigkeit sein kann.

Was die Ursache der Zersetzung des Chlornatrium anbelangt, so glaube ich, in Uebereinstimmung mit einer grossen Zahl ausgezeichneter Chemiker und Physiologen, sie einer elektrischen Thätigkeit zuschreiben zu können, welche in den Wänden des Magens stattfindet. Gewiss ist es, dass man die oben erwähnten Reactionen künstlich hervorbringen kann, wenn man der Thätigkeit einer schwach geladenen Säule einen sehr einfachen Apparat aussetzt, in welchem neutraler phosphorsaurer Kalk in einer Auflösung von gewöhnlichem Kochsalz suspendirt enthalten ist. Während das Natron sich nach dem negativen Pol begiebt, findet man am positiven Pole ein Gemenge von saurem phosphorsaurem Kalk und Chlorcalcium, nebst einer sehr kleinen Spur von freier Säure.

XXXI.

Neues Verfahren krystallisirte Verbindungen auf trocknem Wege zu erzeugen.

Von

Ebelmen.

Zweite Abhandlung*)

(*Annal. de Chimie et de Phys. XXXIII.*, 34.)

Bereits vor drei Jahren überreichte ich der Academie eine Abhandlung über eine neue Krystallisationsmethode auf trocknem Wege, nach welcher ich in vollkommenen Krystallen eine gewisse Anzahl chemischer Verbindungen darstellen konnte, die bei der Temperatur unserer Oefen unschmelzbar sind und im Mineralreiche zum Theil als seltne Edelsteine angetroffen werden. Die erhaltenen Krystalle waren zwar klein, aber sehr deutlich, und boten hinsichtlich der Form, der Härte, der Dichtigkeit, der chemischen Zusammensetzung, der Einwirkung auf das polarisirte Licht alle Charactere dar, welche man an den analogen Mineralspecies beobachtete. Die Resultate, welche ich heute mittheile, sollen die früher ausführlich beschriebenen vervollständigen und erweitern. Indem ich die Umstände des Verfahrens modificirte, erhielt ich, wenn auch nicht deutlichere, doch grössere Krystalle als die früheren. Ich habe die Versuche über die Anwendung der verschiedenen Auflösungsmittel auf trocknem Wege erweitert und verändert, und ich habe so einige neue krystallisirte Verbindungen bereiten können, welche bekannten Mineralspecies analog sind und die mir Typen zu liefern scheinen, von denen man die Zusammensetzung dieser Species ableiten muss.

Es sei erlaubt, nochmals mit wenigen Worten des Princips der Methode zu gedenken, welches mir zur Erzeugung dieser Verbindungen gedient hat.

Die Chemiker erhalten viele krystallisirte Verbindungen, indem sie die Elemente dieser Verbindungen in Wasser, Alkohol

*) Siehe das Journal Bd. 43. p. 472.

oder anderen geeigneten Flüssigkeiten lösen, und das Ganze der freiwilligen Verdampfung überlassen. Wenn die Flüssigkeit gesättigt ist, so scheidet sich der gelöste Körper in Krystallen ab, welche bald eine gewisse, bestimmte Menge des Lösungsmittels in die Verbindung aufnehmen, bald auch nicht. Nun kennen wir aber Körper, welche bei sehr hohen Temperaturen flüchtig, indessen bei einem etwas geringeren Hitzgrad energische Auflösungsmittel sind für den grössten Theil der bei diesen Temperaturen unschmelzbaren Metalloxyde. Diese sind Borsäure, Borax, Phosphorsäure, gewisse phosphorsaure Alkalien. Der Gedanke war natürlich, dass, wenn man eine Auflösung gewisser Oxyde in einem dieser glasartigen Körper durch eine hohe Temperatur der Verdampfung überlassen würde, man krystallisirte Verbindungen erlangen könnte.

Der Versuch bestätigte vollkommen die Voraussetzung. Bei meinen ersten Versuchen bediente ich mich vorzugsweise der Borsäure als Lösungsmittel. Die Versuche wurden bei der Hitze der Porcellanöfen von Sèvres ausgeführt. Die Bedingungen waren nicht günstig, etwas grosse Krystalle zu erhalten. Man weiss nämlich, dass das Brennen des Porcellans in diesen Oefen geschieht, indem ihre Temperatur langsam bis zum Weissglühen erhöht und dann das Feuer unterbrochen wird, wenn diese Grenze erreicht ist und 24 bis 30 Stunden nach Anfang des Brennens verflossen sind. Das Verdampfen der Borsäure konnte demnach nur in den letzten fünf oder sechs Stunden der Feuerung und bei Temperaturen stattfinden, welche zunehmend variirten. Die Menge des Stoffes, mit welcher man operiren konnte, war nothwendigerweise durch diesen Umstand begrenzt, und man begreift, dass es nicht möglich war grössere Krystalle zu erhalten. Ich bemerkte in meiner frühern Abhandlung, dass man durch Anwendung eines anhaltend gefeuerten Ofens und einer hinreichend hohen Temperatur sehr wahrscheinlich dieselben Krystalle mit viel beträchtlicheren Dimensionen erhalten würde, und dass man folglich industrielle Anwendungen dieser Krystallisationsmethode machen könnte.

Einer unsrer ausgezeichnetsten Industriellen, Bapterosses, Fabrikant von Porcellanknöpfen zu Paris, war so gütig, mir die Oefen mit ununterbrochener Feuerung, deren er sich zum Brennen der Knöpfe bedient, zur Verfügung zu stellen. Die

Muffeln, in welchen dieses Brennen geschieht, sind beständig bis zum anfangenden Weissglühen erhitzt. Diese Hitze ist vielleicht etwas geringer als die, welche man in den Porcellanöfen erreicht, allein der Versuch bewies, dass sie vollkommen zu meinem Zwecke ausreichend war.

Die Resultate, über welche ich jetzt mittheilen will, sind theils in den Porcellanöfen von Sèvres, theils in den Oefen des Herrn Bapterosses erhalten worden. Ich werde zuerst diejenigen aufführen, welche sich auf die Mineralien der zahlreichen Familie der Spinelle beziehen.

Magnesia-Spinell, oder Magnesia-Aluminat.

Im Jahre 1847 erhielt ich recht deutliche Magnesia-Spinell-Krystalle, welche ein regelmässiges Octaeder oder ein an allen Kanten abgestumpftes Octaeder vorstellten. Einige Krystalle waren durch Chromoxyd, wie der natürliche Rubin-Spinell, rosenroth gefärbt; andre waren, wenn sie nur mit Thonerde und Talkerde erhalten waren, farblos. Eine geringe Menge Kobaltoxydul gab sehr schön blaue Octaeder. Der Zusatz von Eisenoxyd gab dem Pleonast ähnliche Octaeder.

Ich habe die Versuche in einer der Muffeln des Herrn Bapterosses wiederholt, indem ich mit einer grösseren Menge operirte. In einem dieser Versuche verwandte ich bis auf 500 Grammen eine Mischung von Thonerde, Magnesia, chromsaurem Kali und Borsäure, und die sie enthaltende Kapsel blieb acht Tage in dem Ofen.

Die erhaltenen Krystalle des Spinells sind mit blossem Auge vollkommen kenntlich. Es sind Octaeder mit den zwölf abgestumpften Kanten; einige haben bis drei und vier Millimeter im Querdurchschnitt. Diejenigen, welche sich zuerst auf dem Boden der Kapsel gebildet haben, sind sehr stark gefärbt. Die zuletzt erhaltenen, welche am grössten sind, bieten nur eine sehr helle rosenrothe Farbe dar; einige sind sogar vollkommen farblos, was beweist, dass der färbende Stoff, das Chromoxyd sich in den ersten Producten der Krystallisation concentrirt hat. Sie sind im Allgemeinen durchsichtig und ihre Flächen besitzen einen sehr grossen Glanz.

Ich habe mit dem Reflexions-Goniometer leicht die Winkel eines der Krystalle bestimmen können, welche sich als ab-

gestumpfte Octaeder darboten, Folgendes sind die erhaltenen und die aus den Winkeln berechneten Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
P : C	= 144° 50′	144° 44′ 8″
P : P	= 109° 30′	109° 28′ 16″

Die übrigen mineralogischen Charactere sind identisch mit denen des natürlichen Magnesia-Spinells. Ich habe in dieser Hinsicht meinen ersten Angaben der frühern Abhandlung nichts zuzufügen.

Die in den Muffeln des Herrn Bapterosses erhaltenen Resultate lassen mir keinen Zweifel über die Möglichkeit, den Rubin-Spinell für den Handel zu fabriciren.

Zinkhaltiger Spinell oder Gahnit.

Diese Species war von mir bei meiner ersten Arbeit nicht dargestellt worden. Da die Atmosphäre der Porcellanöfen stets sehr bemerklich reducirend ist, so wurde das Zink zum grossen Thei während des Brennens verflüchtigt, und die Resultate des Versuches boten nichts Befriedigendes dar. Ich bin bei den Versuchen, welche ich in den Muffeln anstellte, glücklicher gewesen.

Beim ersten Versuche wandte ich die folgenden Verhältnisse an, welche ohngefähr einem Aequivalent von jedem der beiden Oxyde entsprachen:

Thonerde	6 Grm.
Zinkoxyd	5 „
Geschmolzene Borsäure	6 „

Die Mischung blieb 18 Stunden in der Muffel; sie hatte sich in eine Masse kleiner regelmässiger, durchsichtiger und farbloser Octaeder verwandelt. Sie ritzen den Quarz mit Leichtigkeit. Sie wurden durch wiederholte Digestion mit Chlorwasserstoffsäure gereinigt bis nichts mehr gelöst wurde.

Die Dichtigkeit der Krystalle war = 4,58 bei 10°,5 Temperatur. Die Analyse geschah mittelst doppelschwefelsaurem Kali. Die Thonerde wurde durch Schwefelwasserstoff in einer essigsauren Flüssigkeit vom Zinkoxyd getrennt. Man erhielt:

Thonerde	55,9
Zinkoxyd	44,1
	100,0

Die Resultate entsprechen genau der berechneten Formel

$$Al_2O_3,ZnO.$$

Bei einer zweiten Bereitung arbeitete ich mit beträchtlicheren Massen, und ich versuchte zu bestimmen, ob der zinkhaltige Spinell sich durch Chromoxyd eben so färben würde, wie der Magnesia-Spinell.

Ich verwandte die folgenden Verhältnisse:

Thonerde	25	Grm.
Zinkoxyd	30	„
Geschmolzene Borsäure	35	„
Doppeltchromsaures Kali	1	„

Die Kapsel blieb 5 Tage in der Muffel; ein Theil der Masse war nach Verlauf dieser Zeit noch flüssig. Die Platinkapsel wurde mit schwacher Chlorwasserstoffsäure digerirt, um die überschüssigen Borate zu lösen. Nach einigen Tagen sah man durchsichtige, prächtig rubinrothe Krystalle erscheinen, welche wie die Magnesia-Spinelle, die Form des abgestumpften Octaeders darboten. Ihre Form ist vollkommen mit blossen Augen zu bestimmen; einige haben 2 bis 3 Millimeter breite Flächen.

Das Zinkoxyd ist in der Mischung dieses zweiten Versuches in beträchtlichem Ueberschuss. Dadurch bildet sich ein schmelzbares borsaures Zinkoxyd, welches so zu sagen als Mutterlauge bei der Krystallisation dient, und die Entwicklung der Krystalle erleichtert. Dieser Versuch beweist, dass sich der Zink-Spinell durch Chromoxyd, ebenso wie das Magnesia-Aluminat, rothfärben lässt. Es schien mir sogar, als wäre der Farbeton der Krystalle mit Zinkoxydbasis reicher, weniger violett als der der Magnesia-Rubine.

Das Zinkaluminat ist in der Natur noch nicht im reinen Zustande angetroffen worden. Das unter dem Namen Zink-Spinell oder Gahnit bekannte Mineral, welches in braunen oder dunkelgrünen regelmässigen Octaedern vorkommt, enthält stets mehrere Procente Eisenoxyd, welchen es seine Farbe und Undurchsichtigkeit verdankt. Sein spec. Gew. variirt nach Beudant zwischen 4,23 und 4,70.

Vergleicht man die Eigenschaften der natürlichen Gahnit-Krystalle mit denen des künstlichen Zinkaluminats, so wird man, glaube ich, den Beweis finden, wie nützlich die chemische

Synthesis der Mineralogie werden kann, indem sie ihr die Typen der Species liefert, auf welche die natürlichen analogen Körper bezogen werden müssen. Wir werden am Ende dieser Abhandlung auf diesen Gegenstand zurückkommen.

Man kann sich leicht überzeugen, dass das Atom-Volum des Zinkaluminats dasselbe ist, als das des Magnesia-Aluminats. Das specifische Gewicht des letztern ist 3,542; sein Atomgewicht ist 892.

Das Verhältniss von 892 : 3,542 = 25,2. Für das Zinkaluminat hat man das Verhältniss 1,148 : 4,58 = 25,1. Die Atom-Volumina der beiden Verbindungen können demnach als fast identisch betrachtet werden.

Thonerde und Cadmiumoxyd.

Ich versuchte mit Thonerde und Cadmiumoxyd eine dem zinkhaltigen Spinell analoge Verbindung zu bereiten.

Ich brachte in eine Platinkapsel:

Thonerde	7,5	Grm.
Cadmiumoxyd	15,0	„
Geschmolzene Borsäure	12,5	„

Die Mischung schmolz vollkommen bei der Temperatur der Muffeln. Nach 3 Tagen wurde die Kapsel herausgenommen. Sie war mit durchsichtigen farblosen Krystallen bedeckt, welche hinreichend hart sind, um Quarz zu ritzen; sie besitzen einen sehr starken Glanz und haben die Form von rechtwinkligen Prismen von 6 bis 10 Millimeter Länge; leider sind sie aber nicht mit aller wünschenswerthen Bestimmtheit ausgebildet. Ihr spec. Gew. ist = 3,00. Diese Krystalle enthalten nur Thonerde und Borsäure. Das ganze Cadmiumoxyd hat sich mit dem grössern Theil der Borsäure verflüchtigt. Dieselben Krystalle erzeugen sich unter sehr vielen Umständen. Wir werden auf ihre Eigenschaften und ihre Zusammensetzung bei der Krystallisation der Thonerde zurückkommen.

Ueber den Cymophan.

Wenn man ein Gemisch in passenden Proportionen von Thonerde, Beryllerde und Borsäure in einem offenen Gefässe einer hohen Temperatur aussetzt, so kann man, ebenso wie ich es vorher gezeigt habe, kleine Krystalle erhalten, welche die Form,

die Härte, die Dichtigkeit des natürlichen Cymophan darbieten. Die in den ersten Versuchen erhaltenen Krystalle waren nur unter dem Mikroskop erkennbar, ihre Winkel konnten nicht gemessen werden. Die Kleinheit dieser Krystalle rührte vorzüglich davon her, dass das Borat der Thonerde und der Beryllerde bei der Temperatur, bei welcher die Krystallisation bewirkt werden konnte, nur unvollkommen flüssig war. Wendet man Verhältnisse von Thonerde und Beryllerde an, die von denen verschieden sind, welche einem Aequivalent jeder Basen entsprechen, so sind die erhaltenen Resultate auch nicht befriedigend.

Ich glaubte eine deutlichere Krystallisation zu erhalten, wenn ich in die zu schmelzenden Stoffe eine gewisse Menge einer Base hineinbrächte, welche sich nicht mit der Thonerde verbände und mit der Borsäure ein schmelzbares und in der Weissglühhitze unzersetzbares Borat bilde. Ich wandte zu diesem Zweck Kalk an. Das zu schmelzende Gemisch war in folgenden Verhältnissen zusammengesetzt:

Thonerde	12,00	Grm.
Beryllerde	3,50	„
Kohlensaurer Kalk	10,00	„
Geschmolzene Borsäure	14,00	„

Die Masse wurde in eine Platinkapsel gebracht, und in eine Muffel, welche zum Brennen der Knöpfe diente, gestellt. Sie blieb 7 Tage lang darin. Die Masse wurde dann mit Salpetersäure digerirt, wodurch sie sich zerlegte und zwei Arten von Krystallen abschied; die einen sind sehr lange seidenartige Fasern und scheinen mit der borsauren Thonerde (Al_2O_3) $3BO_3$ identisch zu sein, von welcher später die Rede sein wird; die andern sind viel grösser und leicht durch Auslesen von der borsauren Thonerde zu trennen; sie sind Cymophan in einem vollkommenen Zustande.

Diese Krystalle, von denen einige 5 und 6 Millimeter Länge haben, sind durchsichtig und haben eine sehr geringe grünliche Färbung. Sie ritzen leicht den Topas. Ihr spec. Gew. war bei $12^0 = 3{,}759$. Nach Beudant variirt das spec. Gew. des Cymophans zwischen 3,65 und 3,8. Awdejew fand es zu 3,734 bei dem Cymophan aus Brasilien. Das spec. Gew. der kleinern

Krystalle, welche ich 1847 bereitet hatte, wurde = 3,727 gefunden.

Die Untersuchung der Formen der erhaltenen Krystalle ergab die vollständige Identität mit dem natürlichen Cymophan.

Man weiss, dass der Cymophan zur Grundform ein grades rhombisches Prisma, unter einem Winkel von ohngefähr 120° hat.

Die meisten natürlichen Krystalle bieten eine Fläche g_1 dar, welche der kleinen Diagonale der Base des Prisma parallel ist, und nach welcher die Krystalle sehr verlängert sind. Es giebt eine Spaltung nach der Basis P des Prisma und eine andre nach der Fläche g_1, welche auf der Basis des Prisma durch die mit der kleinen Diagonale der Basis parallel laufenden Streifen angezeigt wird.

Die künstlichen Krystalle des Cymophan sind einfach oder gruppirt. Die einfachen Krystalle stellen, wie die natürlichen Krystalle, ein sechsseitiges Prisma vor, welches sehr verlängert ist nach der Fläche g_1 den beiden Flächen M, M des primitiven Prisma, und den Modificationen e_1 beim Durchschnittspunkt der Fläche g_1 mit der Base.

Folgende Winkel habe ich mit dem Goniometer erhalten; ich habe die entsprechenden Winkel, welche Descloiseaux in seiner Arbeit über den Cymophan erhielt, in Betracht gezogen.

	Künstliche Krystalle	Natürliche Krystalle (Descloiseaux.)
M : M	120,0°	120°
g_1 : M	120,0°	120°
g_1 : P	90,0°	90°
e_1 : P	154,55°	155°

Man erkennt auf diesen Krystallen die Andeutung einer der Basis P des Prisma parallele Spaltung.

Die gruppirten Krystalle stellen im Allgemeinen die herzförmige Raute dar, welche unter den natürlichen Krystallen so häufig ist. Man weiss, dass in dieser Raute die beiden vertikalen Flächen g_1, g_1' der beiden aneinanderliegenden Krystalle unter einem Winkel von 60° 9′ zu einander geneigt sind. So findet man sie an den Krystallen aus Brasilien und Haddam. Man findet unter den künstlichen Krystallen auch Rauten, welche aus

drei unter einem Winkel von 60° gruppirten Krystallen bestehen, und die denen der Krystalle aus dem Ural analog sind.

Die künstlichen Krystalle haben demnach nicht allein dieselben Winkel und dieselbe Grundform, wie die natürlichen Krystalle, sondern auch noch das gewöhnliche Ansehen *(facies)* und die hauptsächlichsten zufälligen Eigenschaften der Krystallisation der letztern.

Die künstlichen Krystalle des Cymophan wirken sehr energisch auf das polarisirte Licht. Man überzeugt sich davon leicht mit dem Apparat von Nörremberg.

Ich suchte in einem andern Versuche zu erfahren, ob der Zusatz von Chrom, als färbender Stoff, den Producten die grüne Farbe der Krystalle vom Ural, oder die rothe Farbe ertheilen würde, welche der Magnesia-Spinell und der Gahnit durch diesen Zusatz annehmen, die in regelmässigen Octaedern krystallisiren, aber eine dem Cymophan analoge Formel haben. Ich fügte der Mischung 1% doppeltchromsaures Kali hinzu und leitete die Krystallisation wie gewöhnlich. Die erhaltenen Krystalle haben dieselbe Form wie die farblosen; nur sind sie weniger gross, obgleich mit der Loupe leicht bestimmbar. Sie sind durchsichtig und von einem etwas dunklen Grün. Diese Färbung geht sowohl bei Reflexion als auch bei Transmission in violettroth über, wenn man die Krystalle bei künstlichem Licht betrachtet.

Der natürliche Cymophan kommt fast stets in abgerundeten Krystallen vor; seine Krystallform konnte erst vor Kurzem mit Genauigkeit bestimmt werden. Jetzt kann man diese Species leicht gut krystallisirt und in hinreichend grossen Dimensionen darstellen, um in mineralogischen Kabineten zur Schau aufgestellt zu werden.

Chromite.

Man hat bis jetzt in der Natur nur eine Verbindung des Chromoxyds mit Basen gefunden; diese ist der Chromeisenstein, welcher in regelmässigen Octaedern krystallisirt. Er enthält ausser den Oxyden des Eisens und des Chroms, beträchtliche Mengen von Thonerde und Talkerde. Abich hat gezeigt, dass man dieses Mineral den Spinellen nähern könnte, indem man

eines Theils die Thonerde und das Chromoxyd zusammen gruppirt und anderntheils das Eisenoxydul und die Talkerde.

Diese Assimilation wurde im Allgemeinen nicht von allen Mineralogen zugelassen. In meiner frühern Arbeit versuchte ich direct krystallisirten Chromeisenstein darzustellen, und es gelang mir davon drei verschiedene Varietäten zu erhalten, welche alle drei in regelmässigen Octaedern krystallisirten und die der natürlichen Species zukommende Charactere darboten. Ich bereitete ausserdem das Magnesia-Chromit Cr_2O_3,MgO, ebenfalls in regelmässigen Octaedern krystallisirend.

Mangan-Chromit. In meiner frühern Abhandlung führte ich die Bereitung des Mangan-Chromit an: man bereitet es, indem man Chromoxyd, Manganoxyd und Borsäure gemeinschaftlich auf Platin in einem Porcellanofen erhitzt. Die erhaltene dunkelschwarze Masse stellt unter dem Mikroskop eine grosse Menge regelmässiger Octaeder dar. Die Zeit hatte mir nicht erlaubt, die Krystalle zu trennen und zu analysiren.

Man isolirt die octaedrischen Krystalle leicht, wenn man die Masse mit concentrirter, heisser Chlorwasserstoffsäure behandelt, so lange als noch etwas gelöst wird. Der unlösliche Rückstand ist die krystallinische Masse, welche gänzlich aus regelmässigen eisengrauen halbmetallischen Octaedern gebildet wird. Ihre Dichtigkeit ist 4,57; ihre Härte ist stark genug um Quarz zu ritzen; ihr Pulver ist braun. Sie sind durch Säuren vollkommen unangreifbar.

Ich analysirte diesen Körper, indem ich ihn im Silbertiegel mit Kali und Salpeter behandelte, wodurch er leicht angegriffen wird. Man löst in Wasser, überlässt die Flüssigkeit einige Zeit der Luft und fügt zur Fällung des Mangans einige Tropfen Alkohol hinzu. Das Mangan wird wiederum gelöst und von Neuem mit Kali gefällt, es wird als Protoxyd bestimmt. Die Chromsäure enthaltende Flüssigkeit kochte ich mit einem Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz von Alkohol, alsdann fällte ich das Chromoxyd durch Ammoniak. Ich erhielt indem ich das Mangan als Oxydul berechnete:

Chromoxyd	69,1
Manganoxydul	31,3
	100,4

Die Zusammensetzung des Manganchromits kann demnach auch durch die Formel

$$Cr_2O_3,MnO$$

vorgestellt werden, welche geben würde:

Cr_2O_3	956	68,2
MnO	446	31,8
	1402	100,0

Zinkchromit. — Das Zinkchromit kann nicht im Porcellanofen dargestellt werden, da die Gase der Atmosphäre des Ofens reducirend auf das Zink einwirken würden. Ich bereitete es, indem ich in oben genannte Muffeln folgende Mischung brachte, welche in einer Platinkapsel mit flachem Boden enthalten war:

Grünes Chromoxyd	20 Grm.
Zinkoxyd	35 „
Geschmolzene Borsäure	40 „

Die Kapsel blieb 5 Tage in der Muffel; sie enthielt eine poröse Masse, in deren Poren man durch die Loupe sehr kleine Krystalle unterschied. Durch die Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure zerfiel sie. Es löste sich viel borsaures Zinkoxyd und es schied sich ein durch Säuren unangreifbarer krystallinischer Sand aus; dieser war das Zinkchromit.

Das Zinkchromit, unter dem Mikroskop betrachtet, bildet regelmässige sehr glänzende Octaeder. Ihre Farbe ist schwarzgrün; die Härte ist hinreichend, um Quarz zu ritzen. Sie gaben vor dem Löthrohr mit kohlensaurem Natron die Reaction des Zinks. Ihre Dichte wurde bei 11° Temperatur 5,309 gefunden.

Das Zinkchromit wird nur unvollständig und sehr schwierig vom doppeltschwefelsauren Kali angegriffen. Ich analysirte es, indem ich es im Silbertiegel mit Kali nnd Salpeter schmolz. Ich löste es wieder in kochendem Wasser, welches fast gänzlich das Zinkoxyd ungelöst zurückliess. Zur Trennung des Zinks, welches noch in der alkalischen Flüssigkeit zurückblieb, übersättigte ich sie mit einem Kohlensäurestrom, und verdampfte alsdann zur Trockne. Durch Wiederaufnehmen mit Wasser löste man nur das chromsaure Kali und das kohlensaure Zinkoxyd blieb zurück. Das gewaschene und geglühte Zinkoxyd wurde gewogen; alsdann mit Chorwasserstoffsäure behandelt, um

zu erfahren, ob die analysirte Masse vollständig durch Kali zersetzt worden sei. Es löste sich Alles und die Flüssigkeit enthielt keine Spuren von Chrom.

Die alkalische Flüssigkeit, welche das Chrom als chromsaures Salz enthielt, wurde, wie bei der Analyse des Manganchromits angezeigt, behandelt. Ich erhielt die folgenden Zahlen:

Chromoxyd	65,8
Zinkoxyd	34,4
	100,2

Die Formel

$$Cr_2O_3ZnO$$

giebt

Cr_2O_3	956	65,4
ZnO	506	34,6
	1462	100,0

Diese Zahlen stimmen mit den durch die Analyse erhaltenen überein.

Das Atomvolumen des Zinkchromits wird durch die Zahl 27,5 ausgedrückt.

Dasjenige des Magnesiachromits, welches in meiner frühern Arbeit beschrieben ist, ist $\frac{1,206}{4,415} = 27,3.$

Dasjenige des Manganchromits ist = 28,7.

Dasjenige des künstlichen Eisenchromits, (Chromeisenstein) dessen Dichte = 4,927 ist, ist = 28,3.

Man ersieht, dass die Atomvolumina dieser verschiedenen Chromite einander sehr nahe stehen. Die Atomvolumina der Chromite des Zinks und der Magnesia auf der einen Seite, und der Chromite des Eisens und des Mangans auf der andern Seite sind fast identisch.

Die Atomvolumina der Chromite sind etwas grösser, als die der entsprechenden Aluminate. Wir fanden 25,1 und 25,2 für die Atomvolumina der Aluminate des Zinks und der Magnesia.

Ferrite.

Man weiss, dass das Eisenoxyd mit dem Aluminiumoxyd und Chromoxyd isomorph ist. Es war interessant zu versuchen, ob man krystallisirte Verbindungen dieses Oxydes mit Basen erhalten könnte.

Die einzige Verbindung, welche ich bis jetzt erhalten habe, ist das Zinkferrit.

Zinkferrit. — Um diese Verbindung zu erhalten, mischte und brachte ich in eine Platinschale:

Eisenoxyd	15 Grm.
Zinkoxyd	30 „
Geschmolzene Borsäure	30 „

Die Kapsel wurde an den heissesten Theil einer Muffel gestellt; sie blieb darin 4 Tage lang. Die aus dem Feuer genommene Masse war noch vollständig flüssig; sie erstarrte zu einer schwarzen und undurchsichtigen Masse. Diese wurde mit verdünnter, kalter Chlorwasserstoffsäure mehrere Tage hindurch digerirt, wodurch viel borsaures Zinkoxyd, was fast gar kein Eisen enthielt, gelöst wurde. Zu gleicher Zeit schied sich ein krystallinischer Sand aus, welcher sorgfältig gewaschen und getrocknet wurde. Dieser ist das Zinkferrit.

Das Zinkferrit bildet kleine, schwarze, sehr glänzende Krystalle, deren Form man deutlich unter dem Mikroskop erkennt. Die meisten Krystalle sind regelmässige Octaeder ohne Modificationen; einige haben geringe Abstumpfungen, welche Flächen des Cubus auf den Kanten des Octaeders anzeigen. Vom Magnet wird es nur schwach angezogen; es ritzt Feldspath, aber schwierig. Sein Pulver ist dunkelbraun.

Seine Dichte fand ich = 5,132 bei 15°. Es wird nicht merklich von verdünnter, kalter Chlorwasserstoffsäure angegriffen; aber concentrirte und kochende Chlorwasserstoffsäure löst es vollkommen, und die Flüssigkeit enthält alles Eisen, als Oxyd und Zinkoxyd ohne Spuren von Borsäure. Mit Soda auf der Kohle mit dem Löthrohr behandelt, giebt es Zinkreaction.

Das Zinkferrit wurde durch Behandlung mit heisser Chlorwasserstoffsäure analysirt, und das Eisenoxyd vom Zink mittelst bernsteinsaurem Ammoniak getrennt. Ich erhielt bei dieser Analyse:

Eisenoxyd	66,5
Zinkoxyd	33,8
	100,3

Die Formel

$$Fe_2O_3,ZnO$$

würde geben:

Eisenoxyd	1,000	66,4
Zinkoxyd	506	33,6
	1,506	100,0

Das Atomvolumen des Zinkferrits ist = 29,3.

Das Zinkferrit bietet vom mineralogischen Gesichtspunkte aus, ein besonderes Interesse dar, da es uns den Typus der mit dem Namen *Franklinit* bezeichneten Species zu liefern scheint, einer Species, deren wahre Natur bis jetzt noch ungewiss geblieben ist. Die Charactere des Franklinits sind ganz denen ähnlich, welche wir am Zinkferrit wahrgenommen haben. Er krystallisirt in regelmässigen Octaedern, ist schwarz und metallähnlich; sein Pulver ist dunkelbraun, seine Dichtigkeit ist 5,09; er wird nicht durch verdünnte, wohl aber durch concentrirte und heisse Chlorwasserstoffsäure angegriffen. Berthier fand darin:

Eisenoxyd	0,66
Rothes Manganoxyd	0,16
Zinkoxyd	0,17
	0,99

Wird das Mineral in Chlorwasserstoffsäure gelöst, so entwickelt sich nach Berthier ein schwacher Chlorgeruch und alles Eisen findet sich in der Flüssigkeit im Zustande das Eisenoxyds. Berthier stellt es durch die Formel vor

$$(FeO,ZnO)\ (Fe_2O_3,Mn_2O_3).$$

Man kann den Franklinit auch betrachten als ein Gemisch des Zinkferrits und des Ferrits des Manganprotoxyds, so gering ist die Menge des Chlors, welches sich durch Behandlung des Minerals mit Chlorwasserstoffsäure entwickelt.

Die Existenz des Zinkferrits und die so ausgeprägte Analogie, welche es mit dem Franklinit darbietet, scheinen uns vollkommen die Annäherung dieses Körpers an die Mineralien der Familie der Spinelle und des Eisenoxydoxyduls Fe_2O_3,FeO, zu rechtfertigen. Das Atomvolumen dieses letztern ist = 28,5 und folglich demjenigen nahe, welches wir für das Zinkferrit gefunden haben.

Magneso-Borate.

Beim Studium der Darstellungsweise der verschiedenen Verbindungen, von denen soeben die Rede war, habe ich zwei neue Verbindungen entdeckt, deren chemische Constitution ein grosses Interesse darzubieten schien; ich werde sie mit dem Namen *Magneso-Borat* des Chromoxyds *(sesquioxyde de chrome magnéso-boraté)* und *Magneso-Borat* des Eisenoxyds *(peroxyde de fer magnéso-boraté)* belegen.

Ich werde die Umstände der Bildung dieser Verbindungen angeben und dann die Betrachtungen entwickeln, welche mich zu den Formeln geführt haben, durch die ich ihre chemische Zusammensetzung andeuten will.

Dreibasische borsaure Magnesia.

Die Magnesia schmilzt mit Borsäure leicht und erzeugt glasartige Verbindungen. Unterwirft man eine solche, welche einen grossen Ueberschuss von Borsäure enthält, der längern Einwirkung einer hohen Temperatur, wie der des Porcellanofens, auf Platinblech oder in einer weiten Kapsel, so verliert sie nach und nach ihren Ueberschuss von Borsäure und gelangt endlich in den Zustand einer festen Verbindung. Durch langsames Erkalten erhält man die borsaure Magnesia in strahligen Krystallen, welche ein perlmutterartiges Ansehen und einen ziemlich bedeutenden Glanz besitzen. Ich erzeugte diese Verbindung mit denselben Characteren zu wiederholten Malen. Ihre Dichte ist = 2,987 bei 21°. Von Wasser wird sie nicht angegriffen, aber in Säuren löst sie sich leicht. Vor dem Löthrohr erhitzt, erzeugt das Borat ein merkwürdiges Flimmern. Die erhitzte Oberfläche bedeckt sich mit glänzenden, beweglichen Puncten, welche electrischen Funken ähnlich sind. Es schmilzt nur sehr schwierig. Ich machte davon die Analyse, indem ich das Borat in Chlorwasserstoffsäure löste, und die Magnesia durch phosphorsaures Ammoniak und Ammoniak fällte. Ich erhielt in zwei Analysen:

Magnesia	63,36	63,44

Mittel 63,40.

Dieses giebt für die Zusammensetzung des Borates die folgenden Zahlen:

Magnesia	63,40	25,36
Borsäure	36,60	25,18
	100,00	000,00

Diese Zusammensetzung führt zur Formel

$$3MgO,BO_3.$$

Die dreibasische borsaure Magnesia entspricht durch ihre Zusammensetzung den Borsäureäthern, welche wir, Bouquet und ich, durch die Einwirkung des Borchlorürs auf die verschiedenen Alkohole erhalten haben. Bei den Chemikern, welche als Formel der Kieselsäure SiO_3 annehmen, entspricht das

Borat $3MgO, BO_3$ dem dreibasischen Silicat der Magnesia $3MgO,SiO_3$, welches im Zustande der Reinheit den Peridot constituirt.

Ich glaubte die Bereitung und die Eigenschaften der dreibasischen borsauren Magnesia auseinandersetzen zu müssen, bevor ich die beiden folgenden Verbindungen erwähne.

Magnesio-Borat des Chromoxyds. — Man erhält, wie man gesehen hat, das Magnesiachromit mittelst des Chromoxyds, der Magnesia und der Borsäure, wenn man diese in gewissen Verhältnissen im Porcellanofen erhitzt. Ich versuchte dieselbe Verbindung in den Muffeln des Herrn Bapterosses zu erzeugen, indem ich folgende Mengen anwandte:

Chromoxyd	20 Grm.
Salpetersaure Magnesia	15 „
Geschmolzene Borsäure	30 „

Ich hatte einen ziemlich grossen Ueberschuss von Magnesia zugesetzt, um ein schmelzbares Borat zu erzeugen, welches die Entwicklung der Krystallisation erleichtern sollte. Die Kapsel blieb 5 Tage in der Muffel. Sie bot hier und da an den Rändern schwarzgrüne octaedrische Krystalle dar, welche Magnesiachromit sind. Aber der mittlere Theil war gänzlich mit einer schönen grasgrünen Masse ausgefüllt, welche eine sehr grosse Anzahl von kleinen Höhlungen darbot, die mit Krystallen ausgekleidet waren. Diese Krystalle sind durchsichtig, ihre Form ist nur unter dem Mikroskop zu erkennen. Sie sind deutlich prismatisch, aber ihre Kleinheit erlaubte mir nicht deutlich ihr Krystallsystem zu erkennen. Behandelt man die grasgrüne Masse mit Chlorwasserstoffsäure, so löst man Borsäure und Magnesia ohne eine Spur Chromoxyd auf. Die prismatischen Krystalle haben keine Veränderung erlitten. Man erneuert die Chlorwasserstoffsäure so oft, als sich etwas löst. Die schöne hellgrüne Masse ist vollkommen durch Säuren unangreifbar. Ihre Dichte wurde bei $11^0 = 3{,}82$ gefunden. Ich habe sie durch Schmelzen mit Salpeter und Kali im Silbertiegel analysirt. Durch Wiederaufnahme mit kochendem Wasser, löst man das Chrom, behandelt die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol und fällt durch Ammoniak. Wird die filtrirte und zur Trockne verdampfte Flüssigkeit mit Schwefelsäure und Alkohol behandelt, so erhält man beim Anzünden eine grüne Flamme, welche

eine bemerkenswerthe Menge Borsäure anzeigt. Die Magnesia bleibt in der rückständigen Waschflüssigkeit. Sie wurde in schwefelsaures Salz verwandelt; sie enthielt keine Borsäure.

Folgendes sind die Resultate der Analyse; die Borsäure ist aus dem Verlust bestimmt worden:

		Sauerstoff.	Verhältniss.
Grünes Chromoxyd	55,25	17,30	3
Magnesia	28,20	11,28	2
Borsäure (aus Diff.)	16,55	11,39	2
	100,00		

$$3Cr_2O_3 + 2BO_3 + 6MgO.$$

Man kann die Zusammensetzung der analysirten Substanz durch mehrere aequivalente Formeln darstellen:

$$BO_3(Cr_2O_3)_2 + BO_3(MgO)_6;$$
$$3(Cr_2O_3MgO) + ((BO_3)_2(MgO)_3);$$
$$3Cr_2O_3 + 2(BO_3(MgO)_3).$$

Die erste Formel stellt Verbindungen der Borate dar, von denen die eine dreimal, die andere zweimal so viel Sauerstoff in der Basis enthält als in der Säure; diess würden Salze sein, welche achtzehn und zwölfmal basischer als der Borax wären. Die zweite Formel bietet uns eine Verbindung von Magnesia-Chromit mit einem Borat, welches zweimal so viel Sauerstoff in der Säure als in der Basis enthält. Die letzte ist diejenige, welche uns am passendsten erscheint, da sie mit den Umständen der Krystallisation am meisten übereinstimmt; sie stellt das Chromoxyd verbunden mit borsaurer Magnesia (BO_3, $3MgO$) vor, welche gerade das Endproduct ist, in welches sich die Borate der Magnesia, bis zu einer sehr erhöhten Temperatur erhitzt, verwandeln. Man muss bemerken, dass die Verbindung sich inmitten eines flüssigen Körpers gebildet hat, dessen Formel, $3MgO, BO_3$, ist. Man wird leicht begreifen, dass das Chromoxyd, indem es sich vom Lösungsmittel trennt, mit sich eine gewisse Menge dieses Lösungsmittels hineinzieht. Es geschieht hier wie bei der Krystallisation der Salze im Wasser und im Alkohol, wie bei der Fällung der Metalloxyde im hydratischen Zustande. Die in Rede stehende Verbindung scheint uns eine grosse Analogie mit den Hydraten, den Alkoholaten darzubieten, welche man bei den Operationen auf nassem Wege erzeugt.

Die im Porcellanofen zu Sévres angestellten Versuche haben

stets Magnesiachromit gegeben. Die Temperatur der Porcellanöfen zu Sévres war bedeutend höher als die der zum Brennen der Knöpfe dienenden Oefen; daraus erklärt sich leicht der Unterschied der in beiden Fällen erhaltenen Effekte.

Magneso-Borat des Eisenoxydes. Um diese Verbindung zu erhalten, verwandte ich folgende Verhältnisse:

Eisenoxyd	25 Grm.
Magnesia	20 „
Geschmolzene Borsäure	25 „

Die innige Mischung dieser Stoffe wurde in eine Platinkapsel gebracht, und drei Tage lang der hohen Temperatur der obigen Muffeln ausgesetzt. Die Masse war schwarz; sie war vollkommen flüssig. Durch kalte Digestion mit ausserordentlich verdünnter Chlorwasserstoffsäure lockerte sich die schwarze Masse auf. Die Flüssigkeit enthielt in Auflösung Magnesia, Borsäure und eine kleine Menge von Eisenoxydul ohne Eisenoxyd. Gleichzeitig trennen sich schwarze, ziemlich glänzende Krystalle, welche sich von der unzersetzten Masse ablösen. Durch wiederholtes Waschen mit kaltem Wasser erhält man sie leicht rein. Sie umschliessen gewöhnlich einige magnetische Theilchen, welche durch Hin- und Herbewegen des Magnetstabes in der Masse entfernt werden. Diese schwarzen Krystalle haben, unter der Loupe betrachtet, eine verlängerte prismatische Form, aber ohne sehr deutlich charakterisirte Enden. Ihr Pulver ist braun. Ihre Dichte ist 3,85. Sie werden leicht von concentrirter und heisser Chlorwasserstoffsäure angegriffen. Die Auflösung enthält Borsäure, Magnesia und Eisen gänzlich im Zustande des Oxydes.

Um die Verbindung zu analysiren, behandelte ich eine gewisse Menge mit Chlorwasserstoffsäure, welche sie vollständig löste. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wurde durch Ammoniak gefällt. Das Eisenoxyd hatte Magnesia mit niedergegrissen. Ich löste es auf demselben Filter in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und fällte das Eisen von Neuem durch bernsteinsaures Ammoniak in der fast neutralisirten Flüssigkeit. Die Flüssigkeit wurde mit derjenigen vereinigt, welche den übrigen Theil der Magnesia enthielt; alsdann wurde sie mit phosphorsaurem Ammoniak gefällt. Die Borsäure wurde

aus dem Verlust bestimmt. Folgendes sind die Resultate zweier Analysen:

	I.	II.	Mittel.	Sauerstoff.
Eisenoxyd	55,8	56,1	55,95	16,73
Magnesia	27,2	27,0	27,10	10,86
Borsäure	17,0	16,9	16,95	11,66
	100,0	100,0	100,00	

Diese Verhältnisse führen zu einer der vorhergehenden Verbindung ähnlichen Formel:

$$3Fe_2O_3 + 2BO_3 + 6MgO,$$

welche ich auf folgende Weise zu schreiben vorschlage:

$$3Fe_2O_3 + 2(BO_3, 3MgO.)$$

Die beiden Verbindungen, mit denen wir uns so eben beschäftigt haben, bieten wie man sieht, dieselbe Formel dar; ihre specifischen Gewichte sind auch einander sehr nahe, und sie geben fast identische Atom-Volumina. Nimmt man für die Borsäure dieselbe atomistische Formel wie für die Kieselsäure an, so würden die drei vorhergehenden Verbindungen sehr einfache Formeln haben:

$$BO, MgO;$$
$$Cr_2O_3 + 2(BO, MgO);$$
$$Fe_2O_3 + 2(BO, MgO).$$

Es ist sehr wahrscheinlich, dass die vorhergehenden Verbindungen nicht isolirt bleiben werden, und dass es gelingen wird, analog zusammengesetzte Körper mit andern Boraten und andern Metalloxyden zu erhalten. Dieser Gesichtspunkt kann selbst noch erweitert werden.

Wenn es wirklich bewiesen ist, dass gewisse Borate oder Silikate, die bei erhöhter Temperatur schmelzbar sind, vollständig mit andern Körpern, die sie anfangs nur gelöst hatten, Verbindungen eingehen können, so dass bei diesen Temperaturen feste und krystallisirte Verbindungen gebildet werden, so begreift man, dass es gelingen wird, durch dieses Mittel über die wahre molekulare Constitution einer grosssen Anzahl Mineralien Aufschluss zu geben. Die Formeln, welche man heutigen Tages der Mehrzahl der natürlichen Silicate giebt, sind gänzlich hypothetisch, und man kann die Resultate einer Analyse durch eine grosse Anzahl aequivalenter Ausdrücke vorstellen, welche alle gleich wahrscheinlich sind. Am häufigsten stellt man sich die Silicate mit mehreren Basen als Doppelsalze vor, ohne dafür

einen triftigen Grund angeben zu können. Es würde daher in dieser Hinsicht, wie ich glaube, sehr vorzuziehen sein, die Formeln der Körper, welche die Verbindung eingehen, neben einander zu schreiben, ohne ihnen irgend eine gewisse Stelle anzuweisen. Die Personen, welche Mineralogie studirten, würden dann nicht der Gefahr ausgesetzt werden, die Formeln als wirklichen Ausdruck der Molekular-Constitution eines Körpers hinzunehmen, deren Construktion auf keinem sehr gewichtigen Grunde beruht.

Silicate.

Die Borsäure kann auch dazu dienen, bei der Temperatur unserer Oefen unschmelzbare Silicate krystallisiren zu lassen. In meiner ersten Abhandlung führte ich zwei solcher Beispiele an; seit dieser Zeit habe ich meine Versuche vervollständigt und abgeändert, da ich sie auf eine sehr grosse Anzahl der Verbindungen von Silicaten ansdehnte. Ich habe in sehr vielen Fällen Anzeichen von Krystallisation beobachtet, welche mir hoffentlich erlauben werden, noch viele verschiedene Silicate im reinen Zustande darzustellen.

Die Untersuchungen sind aber noch nicht vollendet. Ich begnüge mich demnach in dieser Abhandlung die Versuche mitzutheilen, welche ich über die Krystallisation der Magnesia- und Zink-Silicate angestellt habe.

Magnesia-Silicate.

Peridot. Man erhält leicht das Magnesia-Silicat MgO, SiO_2, wenn man in einem offenen Gefässe auf einem Platinblech, Kieselsäure, Magnesia und Borsäure mit einander in folgenden Verhältnissen erhitzt:

Kieselsäure (Sand von Aumont)	4,50	Grm.
Magnesia	6,15	„
Borsäure	6,00	„

Ich erhielt in mehreren Versuchen in den Höhlungen vollkommen deutliche Krystalle. Diese Krystalle haben mehrere Millimeter Länge; sie sind stets etwas gelb, und vollkommen durchsichtig; ihre Form ist die eines Octaëders mit rechtwinklicher Basis, stark an beiden Enden abgestumpft. Sie bieten

die Flächen g^1, g^3, e' nach Levy dar. Folgende Winkel wurden am Reflexions-Goniometer erhalten:

$$g^1 : g^3 = 139^0\ 10'$$
$$g^1 : e' = 115^0\ 0'$$
$$e' : e' = 130^0\ 0'$$

Diese Winkel sind beinahe mit denen identisch, welche, denselben Flächen entsprechend, im Lehrbuch der Mineralogie von Dufrénoy (T. III, p. 548) angegeben sind:

$$g^1 : g^3 = 139^0\ 6'$$
$$g^1 : e' = 115^0\ 4'$$
$$e' : e' = 130^0\ 6'$$

Die künstlichen Krystalle sind wie man sieht identisch mit den natürlichen. Sie haben genau dieselben Flächen, wie die Krystalle des Peridots vom Vesuv, gebildet durch die Flächen g^1, g^3 und e'; die Fläche g' ist in den künstlichen Krystallen sehr entwickelt.

Man kann die Krystalle, welche in der Masse zerstreut liegen, isoliren, wenn man diese kalt mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt. Heisse Chlorwasserstoffsäure würde auch die Krystalle des Peridots angreifen. Man entfernt alsdann die gallertartige Kieselsäure durch Kali.

Die erhaltenen Krystalle haben alle Eigenschaften des Peridots, die Härte, das glasige Ansehen und den Glanz. Ihr spec. Gew. ist = 3,27; dasjenige des natürlichen Peridots, welches stets mehr oder weniger Eisenoxyd enthält, variirt nach Stromeyer von 3,338 bis 3,344. Sie sind vor dem Löthrohr unschmelzbar und wirken auf das polarisirte Licht. Durch die Analyse mittelst kohlensaurem Natron erhielt man:

Kieselsäure	42,6
Magnesia	57,2
Eisenoxyd	Spuren
	99,8

Die Formel

$$SiOMgO$$

giebt

Kieselsäure	187,5	42,9
Magnesia	250,0	57,1
		100,00

Ich habe oben bemerkt, dass, wenn man dieselbe Formel für die Borsäure und die Kieselsäure zulässt, die dreibasische

borsaure Magnesia eine dem Peridot ähnliche Formel haben würde. Berechnet man, von dieser Annahme ausgehend, die Atom-Volumina der beiden Verbindungen, so findet man fast identische Ausdrücke, nämlich 133,8 für das Magnesiasilicat, und 132,3 für das Borat. Diese Uebereinstimmung ist bemerkenswerth und veranlasst den Gedanken, dass die beiden Säuren, Borsäure und Kieselsäure durch ähnliche Formeln ausgedrückt werden und isomorphe Verbindungen erzeugen müssen. Ich beschäftige mich mit Untersuchungen über diesen Gegenstand.

Bisilicat der Magnesia.

Um diese Verbindung zu erhalten, vermischte ich:

Kieselsäure	9,00	Grn.
Magnesia	6,15	„
Geschmolzene Borsäure	6,00	„

Ich erhielt das Bisilicat der Magnesia in der Form von Krystallen, welche mehrere Centimeter Länge hatten. Sie sind undurchsichtig, schön weiss und haben ein perlmutterartiges Ansehen, was viele Magnesia-Mineralien besitzen. Die Krystalle werden isolirt, wenn die Masse nach einander mit Chlorwasserstoffsäure und flüssigem Kali behandelt wird.

Bei einer gewissen Anzahl von Versuchen erhielt ich nur faserige Massen, welche durch eine Vereinigung sehr feiner Krystalle, ähnlich wie bei Asbest, gebildet werden, und die man ebenfalls mit Chlorwasserstoffsäure und Kali isolirt. Die gereinigten Krystalle sind sehr zerbrechlich; sie spalten sich sehr leicht nach ihrer Länge unter einem Winkel von 87° 31′. Diejenigen unter ihnen, welche unberührt geblieben sind, haben eine Abstumpfung P auf der Kante des spitzen Winkels, welcher der grossen Diagonale der Basen parallel ist. Man hat in der That gefunden:

		Berechnet.
M : P =	133° 35′	133° 45′
M : M =	87° 31′	—

Da die Krystalle an den Enden nicht ausgebildet waren, so war es mir nicht möglich, die Neigung der Basis zu den senkrechten Flächen zu messen; aber sie haben eine grosse Anzahl von Streifen, welche eine dritte Spaltung anzeigen, die der Basis des Prisma parallel ist.

Die oben angegebenen Winkel nähern sich vollkommen den untersuchten Krystallen des Pyroxens. Folgende correspondirende Winkel wurden von Philipps vom Diopsid gegeben:

$$M : M = 87^{0}\ 5'$$
$$M : P = 133^{0}\ 35'$$

Das specifische Gewicht, welches von sorgfältig ausgelesenen Krystallen bestimmt wurde, gab mir die Zahl 3,161, bei 19°. Bei Anwendung von durch Chlorwasserstoffsäure und Kali gereinigten asbestartigen Krystallen, die ich aber ihrer dünnen Beschaffenheit wegen nicht aussuchen konnte, fand ich das spec. Gew. = 3,134 bei 18° 5'.

Die etwas grösseren Krystalle sind vollkommen undurchsichtig, die sehr dünnen Krystalle sind durchsichtig und wirken sehr kräftig auf das polarisirte Licht.

Ich analysirte die beiden Krystallvarietäten. Die Kieselsäure wurde bei einem ersten Versuche bestimmt, durch Aufschliessen mittelst kohlensaurem Natron im Platintiegel. Ich erhielt die Magnesia durch Behandlung der Krystalle mit Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure. Sie wurde als schwefelsaure Magnesia gewogen. Diese löste sich vollständig im Wasser. Folgendes sind die Resultate der beiden Analysen:

	Fasrige Krystalle.		Grosse Krystalle.	
	I.	II.	I.	II.
Kieselsäure	60,31	—	60,10	—
Magnesia	—	39,62	—	39,96
	99,93		100,06	

Die Formel

$$(SiO)_2MgO$$

würde geben:

Kieselsäure	375	60
Magnesia	250	40
	625	100

Man sieht, dass die Resultate der Analyse der grossen Krystalle mit dem theoretischen Resultate zusammenfallen.

Das Bisilicat der Magnesia ist in der Natur im reinen Zustande noch nicht gefunden worden. Die Pyroxene, denen es sich durch ihre Form nähert, sind Bisilicate mit mehreren Basen, in denen sich in sehr vielen verschiedenen Verhältnissen Kalk, Magnesia, die Oxydule des Eisens und des Mangans com-

biuirt finden. Ihre Dichtigkeit ist auch sehr veränderlich, aber sie sinkt nicht unter 3,23 herab.

Gewisse Arten des Diallags nähern sich hinsichtlich ihres spec. Gewichts und ihrer chemischen Zusammensetzung sehr dem Bisilicate der Magnesia.

Der Diallag oder Bronzit von Gulsen in Steiermark, dessen spec. Gew. = 3,125 ist, gab Regnault:

Kieselsäure	56,41
Magnesia	31,50
Eisenoxydul	6,56
Manganoxydul	3,30
Wasser	2,38
	100,00

Der Bronzit besitzt zwei Spaltungsflächen unter einem Winkel von ohngefähr 87°, wie der Pyroxen. Das Bisilicat der Magnesia nähert sich hinsichtlich seiner Form und seiner Dichtigkeit dem Diallag; hinsichtlich seiner Zusammensetzung scheint es als Typus dieser Species betrachtet werden zu müssen.

Ich versuchte nach derselben Methode das Trisilicat der Magnesia zu erzeugen, und mischte die Kieselsäure und die Magnesia in passenden Verhältnissen mit Borsäure. Ich erhielt dem Bisilicat ganz ähnliche Krystalle, und eine glasartige, halb durchsichtige Masse, welches dem Glase, was man durch Zusammenschmelzen der Kieselsäure und der Borsäure erzeugt, ganz ähnlich ist. Das Trisilicat scheint sich demnach nicht unter denselben Bedingungen wie die beiden andern Verbindungen

$$SiO\,MgO,\ (SiO)_2MgO$$

bilden zu lassen.

Vermischt man mit der Borsäure die Kieselsäure und die Magnesia in dem Verhältnisse, dass sie ein anderthalbfach basisches Silicat $(SiO)_3(MgO)_2$ bilden würden, so erhält man nur ein Gemisch von Peridot und dem Bisilicat. Der Peridot trennt sich zuerst von der glasigen Masse, ohne Zweifel in Folge seiner geringeren Schmelzbarkeit. Die Probe, welche ich der Academie vorlegte, enthebt diese Thatsache allem Zweifel. Man bemerkt darin Peridot-Krystalle von mehreren Millimetern Länge, welche inmitten einer glasartigen, durchscheinenden Masse theils vollkommen ausgebildet, theils noch auf dem Wege der Bildung begriffen sind. Die Krystalle des Bisilicats, welche an ihrer weissen Farbe und ihrer Undurchsichtigkeit leicht zu erkennen

sind, fingen erst an, sich an den Rändern der in Fluss befindlichen Masse zu bilden.

Zinksilicate.

Da die Zinksilicate bei der Temperatur unserer Oefen unschmelzbar sind, so versuchte ich sie nach demselben Verfahren wie die Magnesiasilicate darzustellen. Folgende Mischungen wurden in zwei Platinkapseln in die obigen Muffeln gebracht.

	Nr. I. SiOZnO.	Nr. II. $(SiO)_2ZnO$
Sand von Aumont	10	20
Zinkoxyd	25	25
Geschmolzene Borsäure	25	25

Die Kapseln blieben 5 Tage lang in der Muffel. Die Kapsel Nr. II., welche die Elemente des Bisilicats enthielt, bot eine weisse emailartige Masse dar; einige ziemlich grosse Krystallgruppen, aber von wenig deutlicher Form, waren hier und dort auf der Oberfläche der Kapsel zerstreut.

Der Versuch Nr. I. zeigte 2 Arten von Krystallen; die einen waren durchsichtig, gelblich weiss, sie erreichten 2 bis 3 Centimeter Länge; die andern waren weiss, undurchsichtig und glichen sehr dem Bisilicat der Magnesia.

Man findet das wasserfreie Zinksilicat ZnOSiO mit andern Zinkerzen zu Moresnet. Es krystallisirt, im rhomboedrischen System. Es war demnach interessant, dieses Silicat auf trocknem Wege wieder zu erzeugen, um zu untersuchen, ob es mit dem Peridot MgOSiO isomorph sei, oder ob die erhaltene Verbindung die Form des Zinksilicats erhalten würde. Unglücklicherweise konnten die erhaltenen durchsichtigen Krystalle, trotz ihren Dimensionen mit dem Goniometer nicht gemessen werden, da es so schwierig war, sie vom Platin loszumachen. Aber ihrem Ansehen nach, scheint es mir klar, dass sie nicht dem rhomboedrischen System angehören. Ich nehme mir vor, ihr Studium durch neue Versuche zu vervollständigen.

Ueber die Krystallisation der Thonerde.

Die Thonerde krystallisirt bei erhöhter Temperatur mit ziemlich grosser Leichtigkeit. Gaudin erhielt durch Schmelzen mit dem Gaslöthrohr nach dem Erkalten eine Masse, welche ganz die Härte des natürlichen Korunds besass und die dieser

Species eigenthümlichen Spaltungen darbot. Da aber die Krystallisation mit grosser Schnelligkeit geschah, so verloren die erhaltenen Producte alle Durchsichtigkeit.

Die Krystalle, welche ich 1847 der Academie vorwies, waren nach einer Methode dargestellt, welche wesentlich von der von Gaudin verschieden ist. Die Thonerde wurde in Borax gelöst, und davon durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels im krystallinischen Zustande abgeschieden. Die Krystalle waren nur unter dem Mikroskop erkenntlich. Sie hatten die gewöhnliche Form des Corunds, aber sie waren durchsichtig und sehr deutlich. Die Temperatur, bei welcher sie erhalten worden waren, war die der Porcellanöfen, und man weiss, dass die Thonerde bei dieser Temperatur weder schmilzt noch weich wird.

Das passendste Verhältniss des Borax ist 3 bis 4 Theile auf 1 Theil Thonerde. Wenn die Menge des Stoffes im Verhältniss zur Dauer des Porcellanbrandes nicht zu gross ist, so verflüchtigt sich aller Borax. Es bleiben auf dem Platinblech zwei Sorten von Krystallen. Die einen sind reine Thonerde, in der Corundform, die in Gegenwart von Chromoxyd roth gefärbt sind; die andern sind lange bläuliche Nadeln und finden sich nur an den Rändern, bisweilen sogar nur an den Aussenwänden der Kapseln. Sie scheinen sich wie die Salze gebildet zu haben, welche beim Verdampfen ihrer wässerigen Lösung an den Wänden der Schale in die Höhe steigen. Die nadelartigen Krystalle sind gewöhnlich viel zahlreicher als die des Corunds. Sie scheinen sich vor diesen zu bilden, wenn die Temperatur des Ofens noch nicht ihren höchsten Grad erreicht hat. Die langen prismatischen Krystalle sind mit denen identisch, deren Bereitung mit Borsäure, Thonerde und Cadmiumoxyd ich oben angeführt habe. Sie besitzen dieselbe Härte und widerstehen ebenso der Einwirkung der Säuren. Ihre Dichtigkeit variirte bei mehreren Bestimmungen zwischen 2,96 und 3,00; sie enthalten nur Thonerde und Borsäure.

Thonerde-Borat. — Ich machte zwei Analysen dieses Productes; die eine mit Krystallen, welche mit Kadmiumoxyd, die andre mit Krystallen, welche mittelst Borax dargestellt waren. Ich erhielt mit den erstern 82,6, mit den zweiten 82,2 Thonerde, deren Borsäure durch wiederholtes Behandeln mit einer

Mischung von Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure getrennt worden war. Die Formel $(Al_2O_3)\,BO_3$ giebt

3 Aeq. Thonerde	1927	81,6
1 Aeq. Borsäure	436	18,4
	2363	100,0

Vermischt man mit Thonerde und Borax eine solche Menge von Kieselsäure, dass sie ohngefähr zwei Fünftel des Gewichts der Thonerde ausmacht, und setzt man das Ganze dem starken Feuer des Porcellanofens aus,*) so erhält man dann nicht mehr prismatische Krystalle. Die Gegenwart der Kieselsäure hat augenscheinlich dem Lösungsmittel eine grössere Feuerbeständigkeit gegeben, und die Thonerde krystallisirt in der Masse in breiten und sehr abgeplatteten Krystallen. Man trennt die Thonerdekrystalle leicht von der geschmolzenen Masse, indem man sie mit Chlorwasserstoffsäure längere Zeit digerirt, und dann die gallertartige Kieselsäure durch Kalilösung entfernt. Zur vollständigen Reinigung der Krystalle behandelt man sie mit Fluorwasserstoffsäure.

Die Thonerdekrystalle, welche man so in breiten Platten von hexagonaler Form erhält, besitzen einen sehr lebhaften Glanz. Sie sind sehr abgeplattet, haben die Form einer sechsflächigen Doppelpyramide und sind an beiden Enden stark abgestumpft. Die Krystalle des vulkanischen Eisenglanzes (*fer oligiste*) besitzen genau dieselbe Form.

Ich habe den Winkel einer der Seitenflächen P zu der Grundfläche A messen können; dieser Winkel wurde 122° 25′ gefunden. In dem natürlichen Corund ist dieser Winkel 122° 26′ 30″ (Dufrenoy).

Man erkennt auf den Grundflächen A Streifen, welche sich unter einem Winkel von 60° kreuzen. Die Dichtigkeit der Krystalle wurde bei 20° = 3,928 gefunden.

---

*) Folgende Verhältnisse wurden grösstentheils zu den Versuchen angewandt:

Thonerde	10 Grm.
Kieselsäure	4 „
Geschmolzener Borax	16 „

Da die Masse durch die Gegenwart der Kieselsäure Schmelzbarkeit erhält, so ist es nicht nöthig, eben so viel Borax zuzusetzen, als bei der Thonerde allein.

Die Dichtigkeit der verschiedenen Corund-Varietäten schwebt nach Dufrènoy zwischen 3,909 und 3,979.

Die Härte der künstlich krystallisirten Thonerde ist dieselbe, wie die des Corunds. Sie ritzt scharf und leicht den Topas.

Legt man eine dünne Thonerdeplatte auf den Träger des Nörrenberg'schen Apparates zwischen eine empfindliche Platte von Quarz und ein Nicol'sches Prisma, und stellt man den Apparat so, dass er mit der Quarzplatte die sogenannte Uebergangsfarbe giebt, so erhält man in der Färbung durch Zwischenlegen des Thonerdekrystalls keine Veränderung, so lange der Träger horizontal bleibt. Die Polarisationsebene des Strahles, welcher sie normal durchschneidet, wird nicht abgelenkt. Neigt man den Träger, so sieht man bald die Thonerdeplatte sich färben, entweder roth oder grün. Diese Krystalle wirken demnach auf das Licht, wie die vollkommenen Krystalle. Da die Fläche der Platten (die Fläche A) perpendiculär ist zur krystallographischen Axe, so begreift man, dass sie keine Wirkung auf das Licht geäussert hätte, wenn die Fläche der Platten horizontal war, weil der Strahl sie alsdann in der Richtung dieser Axe durchschneiden würde.

Man kann die Thonerde auch noch in grossen Krystallen erhalten, wenn man der Mischung von Thonerde und Borax andre Körper als Kieselsäure zusetzt. So konnte durch Zusatz von kohlensaurem Baryt*) ein Product erhalten werden, welches in sechsseitigen Tafeln von mehreren Millimetern Seite krystallisirte. Die Krystalle sind gleichschenklige, an ihren Enden abgestumpfte Dodekaeder, von geringer Stärke. Ich habe den Winkel P : A gemessen, und ich fand ihn = 122° 20'. Die Krystalle äussern Einfluss auf das polarisirte Licht, wenn man den Träger so neigt, dass der Strahl nicht normal die beiden Abstumpfungen durchschneidet. Die rosenrothen Krystalle scheinen in jeder Hinsicht mit denen identisch zu sein, welche durch das so eben beschriebene Verfahren erhalten werden.

---

*) Thonerde 6,50 Grm.
Borax 12,00 „
Kohlensaurer Baryt 3,00 „

Setzt man dem Borax die Hälfte seines Gewichts kohlensaures Natron hinzu,*) so erhält man nicht mehr Thonerde-Borat in langen Prismen. Die Thonerde findet sich dann gänzlich in wenig starken Platten krystallisirt, welche den so eben beschriebenen ähnlich sind.

Wenn man Gemische von Thonerde, Kalk und Borsäure anwendet, so erhält man ein in breiten Platten krystallisirtes Product, welches vollkommen dem vorigen gleicht und das ich gleichfalls für identisch mit der krystallisirten Thonerde halte.

Mit Manganoxyd, Thonerde und Borsäure erhält man braune, violette und nur durchscheinende Platten. Behandelt man diese mit concentrirter heisser Chlorwasserstoffsäure, so löst man viel Manganoxyd und Borsäure, und es bleiben als Rückstand rosenrothe sehr abgeplattete Krystalle, welche ebenfalls krystallisirte, durch ein wenig Manganoxyd gefärbte Thonerde zu sein scheinen. Diese rosenrothen Platten sind mit einigen kleinen, regelmässigen octaedrischen Krystallen vermischt, welche braun, violett, und ohne Zweifel das Aluminat des Manganoxyduls sind.

Mit Thonerde, Ceroxyd und Borsäure erhält man ein Product in breiten, sehr harten Tafeln, welche mir nach einer Behandlung mit concentrirten Säuren den vorhergehenden ganz ähnlich schienen.

In meiner ersten Arbeit erwähnte ich, dass die sehr harten Krystalle, welche man unter den soeben erwähnten Umständen erhält, wahrscheinlich Aluminate von Kalk, Baryt und Mangan seien. Diese Krystalle besassen an der Oberfläche der Platten unter einem Winkel von 60° sich kreuzende Streifen, welche eine der Flächen des regelmässigen Octaeders anzudeuten schienen; sie wurden aber weder isolirt noch analysirt. Die dünnen Krystalle, welche mit Thonerde und Baryt erhalten waren, wurden in optischer Hinsicht von Biot untersucht, welcher daraus schloss, dass sie nicht dem regulären System angehörten.

Die Existenz der violetten Krystalle, welche man mit Manganoxyd, Thonerde und Borsäure erhält, liefern uns einen neuen Beweis, dass Körper, welche gänzlich der krystallisiren-

---

*) Thonerde 4,00 Grm.
Kohlensaures Natron 6,00 „
Geschmolzener Borax 12,00 „

den, chemischen Species fremd sind, sich dennoch in grosser Menge mit ihr, ohne ihre Form zu ändern, mischen können, indem sie nur die Farbe und das äussere Ansehen der Krystalle verändern. Die Thonerde, wenn sie inmitten des Borats des Mangans krystallisirt, kann von diesem letztern Körper imprägnirt werden; Säuren vermögen ihn aber wieder zu entziehen, ohne dass sich die Form der Krystalle verändert und diese zersetzt werden. Diese Erscheinung ist analog den, nach Chevreul in der Färberei unter sehr vielen Umständen vorkommenden Phänomenen. Das Mineralreich liefert uns ein sehr schlagendes Beispiel einer nur mechanischen Mischung in den Krystallen des quarzhaltenden kohlensauren Kalkes von Fontainebleau. Man kann hieraus sehen, mit welcher Vorsicht die Resultate der Analysen von sogar krystallisirten Mineralien zu erwägen sind, wenn es sich darum handelt, ihre wirkliche Formel zu bestimmen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass eine sehr grosse Anzahl undurchsichtiger Krystalle der steinartigen Mineralien Stoffe beigemengt enthalten, welche den Krystallen selbst ganz und gar fremd sind, und die man bei der Berechnung in ihre chemische Formel hat eintreten lassen, aus Mangel an Kenntniss der wirklichen Rolle, welche sie darin spielen.

Man kann auf folgende Weise die Thatsachen kurz zusammenfassen, welche sich auf die Krystallisation der Thonerde und der Aluminate auf trocknem Wege beziehen.

Wenn in Borsäure gelöste Thonerde mit einem Metallborat einer hohen Temperatur ausgesetzt wird, so können drei verschiedene Fälle Statt finden:

1. Wenn das Metallborat flüchtig ist, so wird die Thonerde entweder als Thonerdeborat $(Al_2O_3)_3\ BoO_3$, oder im Zustande der Reinheit (Cadmiumborat, Borax) krystallisiren. Die Krystallisation des Thonerdeborats scheint bei einer etwas niedrigern Temperatur als die der reinen Thonerde, vor sich zu gehen, während das Auflösungsmittel dasselbe ist.

2. Wenn das Metallborat beständig und die Verwandtschaft zur Base bei der Temperatur, welche man anwendet, nicht hinreichend ist, um die Austreibung der mit der letztern verbundenen Borsäure zu bewirken, so wird die Thonerde im reinen Zustande mitten in der Masse krystallisiren (Borax und Kiesel, Borax und Baryt, Kalk oder Manganoxyd).

3. Wenn die Verwandtschaft der Thonerde zu den Basen hinreichend gross ist, so werden sich krystallisirte Aluminate bilden. (Aluminate der Magnesia, des Kobalts, des Zinks, der Beryllerde).

Es ist ziemlich merkwürdig, dass die Aluminate, welche durch meine Versuche erzeugt werden konnten, fast ohne Ausnahme gerade diejenigen sind, welche man in der Natur antrifft.

Krystallisation der Titansäure.

Bringt man in einen Porcellanofen auf ein Platinblech eine Mischung von Titansäure und Borsäure, oder von Titansäure und Borax, so erhält man verworren krystallisirte Massen, welche ich nicht näher untersucht habe. Man erhält aber eine viel deutlichere Krystallisation, wenn man zu den Phosphaten als Auflösungsmittel seine Zuflucht nimmt.

Das Doppelphosphat des Natron und des Ammoniaks, oder das Phosphorsalz, löst bekanntlich die Titansäure sehr gut. Ich bediente mich dessen in einigen Versuchen, und nahm auf 4 bis 5 Theile Phosphorsalz *) 1 Theil Titansäure. Die Mischung in den Porcellanofen gebracht, gab mir eine sehr schöne Krystallisation. Einige Krystalle waren mehr als einen Centimeter lang. Sie gleichen vollständig dem in Quarzkrystallen vorkommenden nadelförmigen Titan. Sie sind durchsichtig und goldgelb. Mehrere haben auf einigen Flächen ein metallisches Ansehen.

Ich untersuchte die in einem Versuche erhaltenen Krystalle. Sie wurden nach einander mit Chlorwasserstoffsäure und kochender Kalilauge behandelt, wodurch sie nur wenig von ihrem Gewicht verloren. Ihre Dichtigkeit wurde = 4,283 gefunden, wodurch sie ganz mit dem Rutil übereinstimmen.

	Versuch I.	Versuch II.
*) Phosphorsalz	13,00	10,00
Titansäure	2,50	2,50

Die Anwendung der sauren Phosphate als Lösungsmittel bietet das Unangenehme dar, dass das Platinblech und die Platinschale leicht wegen der Bildung eines schmelzbaren Platinphosphürs durchlöchert werden. Es ist gut, die Mischung zu schmelzen, ehe man sie auf das Platinblech bringt.

Daubrée hat bereits die Titansäure krystallisirt erhalten, indem er Wasserdampf über Titanchlorid leitete. Diese Krystalle gehören ihrer Form nach zu der unter dem Namen *Brookit* bekannten Species.

Wird die Titansäure mit andern Metalloxyden und Borsäure gemischt, so liefert sie ebenfalls zahlreiche krystallisirte Verbindungen, auf welche ich später zurückkommen werde.

Krystallisation der Niobsäure und Tantalsäure.

Die Niobsäure aus dem Bayerin dargestellt, liefert längliche, grünliche Krystalle, wenn man ein Gemisch dieser Säure mit ihrem dreifachen Gewicht Borsäure auf einem Platinblech in einen Porcellanofen bringt. Die Krystalle sind durch Säuren vollkommen unzersetzbar.

Tantalsäure, aus finnländischen Tantaliten dargestellt, lieferte mit dem sechsfachen ihres Gewichts Borsäure in eine Muffel gebracht, durchsichtige hellgrüne Krystalle, in der Gestalt von verlängerten Prismen, welche von Säuren und Alkalien nicht angegriffen werden. Ich hatte eine zu geringe Menge beider vorhergehenden Körper zu meiner Verfügung, als dass ich meine Versuche über ihre Krystallisation hätte abändern oder vervielfältigen können. Ich begnüge mich demnach hier anzuführen, mit welcher Leichtigkeit beide Säuren sowohl in Borsäure als in Phosphorsalz krystallisiren. Ich werde die Versuche alsbald wieder aufnehmen, wenn ich mir hinreichende Mengen dieser Stoffe verschafft haben werde. Diese Körper, welche so wenig bestimmte und auf nassem Wege schwierig darstellbare Verbindungen geben, werden vielleicht bei hohen Temperaturen Verbindungen von grosser Beständigkeit liefern.

Am Schlusse dieser Abhandlung sei es mir erlaubt, auf die Nützlichkeit hinzuweisen, welche hinsichtlich der Klassification die künstliche Erzeugung der Mineralspecies durch die chemische Synthese haben kann. Ich werde sehr wenig neue Betrachtungen denen zufügen können, welche Chevreul mit so vielem Scharfsinn über die chemische Species entwickelt hat.

Der Begriff der Species in den Naturwissenschaften hat zum Zweck, die einander durch das Gemeinschaftliche ihrer Charactere ähnlichsten Individuen zu nähern. Die chemische Species bildet sich nach denselben Grundlagen, so dass die Identität

in den wesentlichsten elementaren Stoffen einer Verbindung gewöhnlich genügt, um die Identität aller andern organoleptischen, physischen und chemischen Charactere nach sich zu ziehen. Daher werden alle Individuen, welche ein und derselben Species angehören, dieselbe Krystallform oder solche Formen besitzen, welche durch geometrische Gesetze auf eine primitive Form zurückgeführt werden können, die in allen Fällen dieselben Winkel, dieselben relativen Dimensionen, wenn die Temperatur dieselbe bleibt, darbieten wird. Die Dichtigkeit aller zu derselben Species gehörenden Individuen wird beständig dieselbe sein; sie werden hinsichtlich der Wärme und des Lichts sich genau auf dieselbe Weise verhalten, die Identität in ihrer chemischen Zusammensetzung hat die Identität aller unterscheidenden Charactere bewirkt.

Die Entdeckung der Isomerie beschränkte das im Vorhergehenden absolut Ausgesprochene. Es wurde jetzt bewiesen, dass dieselbe chemische Verbindung in zwei und sogar drei verschiedenen primitiven Formen krystallisiren kann. Die Verschiedenheiten in der Form bedingen entsprechende Verschiedenheiten der Dichtigkeit, der Einwirkung auf das Licht, und oft auch Verschiedenheiten des chemischen Verhaltens zu andern Körpern. Die Erzeugung dieser verschiedenen Molekularzustände steht in Beziehung zu den Umständen, welche die Bildung der Krystallisation bedingt haben. So krystallisirt der kohlensaure Kalk stets in den vom Rhomboeder abgeleiteten Formen, wenn er sich aus einer kalten Auflösung abscheidet, oder wenn er einer erhöheten Temperatur unterworfen wird. Er krystallisirt aber in der Form des graden rechtwinkligen Prismas, wenn er sich aus einer bis 80° erhitzten Auflösung ausscheidet. Er besitzt dann zwei Axen doppelter Strahlenbrechung, und eine von denen der rhomboedrischen Krystalle verschiedene Dichtigkeit. Aber der prismatische kohlensaure Kalk verwandelt sich leicht durch Anwendung von Hitze in rhomboedrischen kohlensauren Kalk. Die Krystalle decrepitiren im Feuer, sie nehmen eine rhomboedrische Spaltbarkeit an und eine dieser Form entsprechende Dichtigkeit.

Die Leichtigkeit, mit welcher sich die isomeren Modificationen erzeugen können, ohne dass die chemische Zusammensetzung sich ändert, veranlasst uns mit Chevreul, diese ver-

schiedenen Modificationen eines und desselben Körpers nur als Unterabtheilungen einer und derselben Species anzusehen, welche stets durch die Unveränderlichkeit ihrer chemischen Zusammensetzung characterisirt ist. In jeder der Unterspecies führt die Identität der chemischen Zusammensetzung nothwendig die aller andern Charactere mit sich.

Dolomieu nahm das integrirende Molekul, d. h. das chemische Molekul als Basis der mineralogischen Species an, unabhängig von jeder Betrachtung in Bezug auf die Anordnung der Molekule. Er nahm folglich die Möglichkeit mehrerer Molekularordnungen, verschiedener krystallinischer Aggregate in einer und derselben Species an. Die Difinition, welche Hauy der mineralogischen Species gab, war weniger allgemein, weil die Existenz derselben zweien Bedingungen untergeordnet wurde: einer bestimmten chemischen Zusammensetzung und einer ebenfalls, bestimmten Form.

Die im Mineralreich vorkommenden krystallisirten Körper bieten uns nur selten eine so vollkommen bestimmte Zusammensetzung, wie sie uns die chemische Species darbietet. Wenn man Mineralien begegnet, welche diese einfache Zusammensetzung besitzen, so macht man aus ihnen natürlich den Typus der mineralogischen Species. Wir führen beispielsweise die natürlichen Carbonate an. Man findet bekanntlich in der Natur mehrere fast vollkommen reine Carbonate, welche alle in Formen krystallisiren, die auf ein Rhomboeder zurückgeführt werden können, deren Winkel bei den verschiedenen Species wenig unterschieden ist. In Folgendem ist der Winkel und die Dichtigkeit der verschiedenen Species angegeben:

	Winkel des Rhomb.	Dichtigkeit.
Kalkspath *) CaO,CO_2	105° 5′	2,72
Magnesit **) MgO,CO_2	107° 25′	2,88
Eisenspath ***) FeO,CO_2	107° 0′	3,83

*) Kalkspath von Island, von Stromeyer analysirt.
**) Magnesit von Baumgarten, von Stromeyer.
***) Eisenspath von Cornwall, von Beudant.

	Winkel des Rhomb.	Dichtigkeit.
Manganspath*) MnO,CO_2	107° 20′	3,59
Zinkspath**) ZnO,CO_2	107° 40′	4,45

Obgleich die Winkel des Rhomboeders in den verschiedenen Species wenig von einander abweichen, so kann man doch nicht sagen, dass die Primitivformen identisch sind. Jede Species bewahrt demnach in dieser Hinsicht ihre Individualität.

Die soeben angeführten Species gehören der Klasse der isomorphen Verbindungen an, welche, wie es scheint, in allen Verhältnissen zusammen krystallisiren können. Wenn diese Verhältnisse wie bei dem Dolomit bestimmt sind:

$$CaOCO_2 + MgOCO_2,$$

so entsteht daraus eine neue Species, welche ihren völlig bestimmten Winkel und ihre bestimmte Dichtigkeit besitzt. Man begegnet aber in der Natur einer sehr grossen Anzahl krystallisirter Mineralien, welche Carbonate von Kalk, Magnesia, Eisen, Mangan enthalten, die in allen möglichen veränderlichen Proportionen in verschiedenen Exemplaren vorkommen. Der Winkel des Rhomboeders variirt, aber innerhalb enger Grenzen, die durch den der constituirenden Species bestimmt werden. Die Dichtigkeit variirt ebenfalls in dem einen oder andern Krystalle. Alle diese Exemplare müssen demnach als unbestimmte Gemenge wohlcharacterisirter Species betrachtet werden.

Wenn man aber auch vollkommen im Klaren ist, wenn die Typen der Species, nämlich der chemischen Species, sich in der Natur vorfinden, so ist es doch etwas Anderes, wenn wir darin nur unbestimmte Gemenge, von denen wir soeben sprachen, antreffen. Der Fall kommt sehr häufig bei den natürlichen Silicaten vor. Als Beispiel kann man den Amphibol, den Peridot, den Pyroxen aufführen. Die Mineralogen begreifen unter der Species Pyroxen, eine grosse Anzahl von Silicaten mit Kalk, Magnesia, Eisenoxydul und Manganoxydul, deren Krystallformen, ohne gänzlich identisch zu sein, einander sehr nahe

*) Manganspath von Nagyag, von Berthier (enthält noch 5% Kalk).

**) Zinkspath von Derbyshire, von Smithson.

verwandt sind, und welche alle in der Kieselsäure zweimal so viel Sauerstoff enthalten, als in allen Basen zusammengenommen. Was man Pyroxen nennt, ist ein Geschlecht und nicht eine Species. Würde man in der Natur Bisilicate der Basen im Zustande der Reinheit angetroffen haben, so ist klar, dass die Mineralogen in diesem Fall, wie mit den Carbonaten verfahren hätten. Sie würden ihre Winkel gemessen, ihre Dichtigkeiten bestimmt und so unveränderliche Zahlen erhalten haben, mit welchen sie die Mineralien, welche aus unbestimmten Mischungen verschiedener isomorpher Spesies bestehen, verglichen hätten.

Die chemische Synthese muss die Typen der Species zu erzeugen suchen, wenn die Natur sie nicht im reinen Zustande liefert; sie wird dadurch der Mineralogie grosse Dienste erweisen können. Berthier hat das erste Beispiel geliefert, indem er Krystalle von Pyroxen erzeugte, die durch Schmelzen von 1 At. Kalkbisilicat und 1 At. des Magnesiabisilicats gebildet waren. In dieser Abhandlung habe ich die Winkel, die Dichtigkeit und die chemischen Charactere des reinen Bisilicats der Magnesia gegeben. Die Krystallisation der andern Bisilicate wird uns hoffentlich die Elemente einer durchaus rationellen Classification des Geschlechts der Pyroxene liefern, ein Geschlecht, mit dem die Diallage augenscheinlich in Beziehung stehen.

Ich würde dieselben Betrachtungen auf den Peridot anwenden können, welcher mehrere verschiedene Species umfasst, nämlich Silicate mit den Basen Magnesia, Kalk, Eisenoxydul und Manganoxydul, welche in der Säure eben so viel Sauerstoff enthalten als in der Basis. Das kieselsaure Eisenoxydul hat man in den Frischschlacken gefunden. Man hat es auch auf den Azoren in beinahe reinem Zustande angetroffen. Man hat aber noch nicht die übrigen Silicate isolirt gefunden.*) Die verschiedenen Varietäten des Peridots bestehen aus Mischungen, in denen die kieselaure Magnesia gewöhnlich vorherrscht. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die verschiedenen Krystalle, welche zu der Klasse der Peridote gehören, nicht ganz genau dieselben

*) Der weisse Peridot vom Vesuv scheint reine kieselsaure Magnesia zu sein.

Winkel darbieten werden. Man wird wahrscheinlich an verschiedenen Exemplaren von veränderlicher Zusammensetzung, Variationen der Dichtigkeit und der Form analog denen finden, welche man bei den aus einer Mischung isomorpher Species gebildeten Carbonaten nachgewiesen hat.

Wenn man durch anderweitige Untersuchungen vermittelst der chemischen Synthese eine grosse Anzahl von Mineralspesies im reinen Zustande darstellen könnte, so würde man nicht allein die specifischen Typen, welche für die Classification vieler krystallisirten Mineralien fehlen, erhalten, sondern man würde sich auch schätzbare Belehrungen über den Ursprung und die Bedingungen der Krystallisation dieser Species verschaffen können.

XXXII.

Ueber Hippursäure und ihre Oxydationsproducte durch Bleisuperoxyd.

H. Schwarz hat hierüber (Annal. d. Chem. u. Pharm. LXXV, 190) Folgendes mitgetheilt:

Die zuerst von Liebig beobachtete amorphe Modification der Hippursäure erhielt er zufällig, als er unreinen Hippursäureäther durch Umkrystallisiren aus sehr verdünntem, siedendem Alkohol reinigte, wo sich aus der Mutterlauge Blumenkohl ähnliche Massen der amorphen Hippursäure absetzten, die sich, ohne vorher zu schmelzen, in siedendem Wasser auflösten und aus der Lösung beim Erkalten wieder unverändert abschieden. In Ammoniak war sie, besonders beim Erwärmen, sehr leicht löslich; durch Chlorwasserstoffsäure wurde aus der Lösung krystallisirte Hippursäure gefällt. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz verlor auch bei 100° C. kein Wasser. Die Analyse führt zu der Formel der Hippursäure $C_{18}H_9NO_6$. Aus einer Lösung eines Gemenges von Hippursäure und Benzoësäure in Barytwasser setzte sich zuerst benzoësaurer Baryt, sodann hippur-

saurer Baryt, zuletzt ein aus concentrischen Dendriden zusammengesetztes Salz ab, das über Schwefelsäure getrocknet, folgende Zusammensetzung hatte: $BaO, C_{14}H_5O_3 + BaO, C_{18}H_8NO_5 + 5HO$. Bei der Einwirkung des Bleisuperoxydes auf Hippursäure fand Schwarz die Angaben Fehlings (Annal. d. Chem. u. Pharm. XXVIII, 48) vollkommen bestätigt. Bei der Darstellung des Benzamids bemerkte er, dass beim Umkrystallisiren des rohen Productes aus heissem Wasser eine seidenglänzende krystallinische, in heissem Wasser fast unlösliche Masse zurückblieb; diese Substanz bildete sich besonders, wenn bei der Fällung des Bleioxydes durch Schwefelsäure, ein kleiner Säureüberschuss zugefügt worden war. In siedendem Alkohol löst sich diese Substanz auf und krystallisirt beim Erkalten in unendlich feinen, seidenartig glänzenden, dicht verfilzten Nadeln heraus. Bei der Zersetzung der Hippursäure durch grössere Mengen Bleisuperoxyd und Schwefelsäure wurde nach gelindem Erwärmen unter lebhafter Kohlensäureentwickelung die ganze Masse fest. Die Masse wurde noch heiss auf ein Filter gebracht und mit heissem Wasser ausgewaschen, bis sich keine Spur von Säure mehr zeigte, der Rückstand mit Alkohol ausgekocht und die sich ausscheidenden, büschelförmig vereinigten Nadeln zwischen Fliesspapier über Schwefelsäure getrocknet und mit heissem Wasser ausgekocht und gewaschen. Die so erhaltene Substanz nennt Schwarz *Hipparaffin* $C_{16}H_8NO_2$; sie ist wie schon erwähnt kaum löslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol, ohne Geruch und Geschmack, in Ammoniak und verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure nicht mehr löslich als in Wasser; eben so wenig wirkt wässrige Kalilösung ein. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt das Hipparaffin Ammoniak; beim Glühen mit Natronkalk findet dasselbe statt und es entwickelt sich viel Benzol. Es schmilzt bei ungefähr 200° und erstarrt krystallinisch; bei höherer Temperatur destillirt es theilweise unverändert, der Rest färbt sich aber schwarz. An der Luft verbrennt es mit leuchtender russender Flamme und hinterlässt wenige, leicht verbrennliche Kohle. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es in der Kälte farblos gelöst, bei Zusatz von viel Wasser wird es ziemlich unverändert wieder abgeschieden. Rauchende Salpetersäure zersetzt es beim Erwärmen; durch zweifach-chromsaures Kali und Schwefelsäure, durch chlorsaures Kali und Salzsäure wird es nicht verändert. Das

Hipparaffin $C_{16}H_8NO_2$ entsteht aus der Hippursäure durch Wegnahme (durch Oxydation) von C_2O_3, denn:

$$\begin{array}{ll} C_{18}H_8NO_5 & \text{Hippursäure} \\ C_2 \quad O_3 & \\ \hline C_{16}H_8NO_2. & \end{array}$$

XXIII.

Ueber die im rohen Holzgeist enthaltenen Körper.

Aus den Untersuchungen von Liebig, Gmelin, Schweizer und Weidmann geht hervor, dass der im Handel vorkommende Holzgeist ausser Methyloxydhydrat noch mehrere andere Körper in grösserer oder geringerer Menge enthält, die sich von dem reinen Holzgeist hauptsächlich dadurch unterscheiden, dass sie nur schwierig oder gar nicht eine Verbindung mit Chlorcalcium eingehen können. Gmelin bezeichnet diesen Theil des Holzgeistes mit dem Namen *Lignon;* nach Weidmann und Schweizer besteht derselbe wesentlich aus zwei Körpern, dem *Mesit* und *Xylit.* Die Abweichungen in den Angaben dieser Chemiker veranlassten Prof. Dr. Völckel (Poggend. Annal. LXXXIII, 272) eine Untersuchung über diejenigen Producte der trocknen Destillation des Holzes anzustellen, welche leichter als Wasser sind.

Der zu der Untersuchung angewendete Holzgeist wurde nach der Methode von Pasch (Berzel. Chem. VIII, 516) gereinigt. Er ist nach dem Reinigen vollkommen klar, nimmt aber bei längerem Aufbewahren eine gelbe Farbe an; er lässt sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischen, ohne dass eine Trübung stattfindet. Der destillirte Holzgeist wurde darauf wie gewöhnlich mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammengebracht und sodann im Wasserbade destillirt. Das Destillat wurde nochmals mit Chlorcalcium zusammengebracht, sodann destillirt. Der Siedepunkt des klaren farblosen Destillates steigt von 55° C.

nach und nach bis auf 120°. Der von 55—71° übergehende Theil beträgt ungefähr $^2/_3$ der ganzen Flüssigkeit; er wurde mit A bezeichnet; der von 71—120° übergehende Theil aber mit B. — Die Flüssigkeit A wurde in vier Portionen aufgefangen, nämlich: erste Portion von 55—60°
zweite „ „ 60—63°
dritte „ „ 63—65°
vierte „ „ 65—71°.

Die erste Portion betrug ungefähr den zehnten Theil, die zweite, die dritte und vierte waren sich ziemlich gleich. Die Analysen dieser fractionirten Producte ergaben, dass die vierte Portion die Zusammensetzung des Acetons hat. Die Analysen der ersten und zweiten Portion stimmen mit den neueren Analysen des Xylits, so wie mit der dritten Analyse von Gmelin über das Lignon überein. Obgleich nun das specifische Gewicht, Siedepunkt, Analyse u. s. w. der von Völckel untersuchten Substanz mit dem der Eigenschaften des Xylits von Schweizer und Weidmann übereinstimmt, so fand sich doch, dass dieser Xylit ein Gemenge von drei verschiedenen Körpern ist, nämlich von essigsaurem Methyloxyd, Aceton und einem mit dem letzteren isomeren Körper. Die Flüssigkeit wurde wiederholt über Kalkhydrat destillirt, um das essigsaure Methyloxyd zu zersetzen. Von dem Destillate, das aus Holzgeist und unzersetzter Substanz bestand, wurde der erstere durch Chlorcalcium abgeschieden.

Die von dem Chlorcalcium abgegossene Flüssigkeit besteht aus *Aceton* und einem zwischen 61—62° C. überdestillirenden Körper, für welchen der Verfasser einstweilen den Namen *Xylit* beibehalten hat. Letzterer ist eine klare, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem durchdringenden Geruche, brennendem Geschmack, 0,805 spec. Gewicht, in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar und brennt mit stark leuchtender, nicht russender Flamme. Der Verf. nimmt für diesen Körper die Formel $C_{12}H_{12}O_4$ an. Aus den Untersuchungen geht hervor, dass der von Schweizer und Weidmann unter dem Namen *Xylit* beschriebene Körper nichts anderes ist, als ein Gemisch von essigsaurem Methyloxyd, Aceton und dem eigentlichen Xylit. Diess wird noch bestätigt durch die von Schweizer und Weidmann aufgestellte Formel

$C_{12}H_{12}O_5$. Zieht man von der doppelten Formel $C_{24}H_{24}O_{10}$ 1 Aequiv. essigsaures Methyloxyd $C_4H_3O_3$, C_2H_3O ab, so bleibt $C_{18}H_{18}O_6$ übrig oder die Elemente in einem solchen Verhältnisse, wie sie Aceton oder Xylit bilden.

Nach Schweizer und Weidmann wird der Xylit beim Kochen mit Kalilauge mit der Zeit zersetzt in Holzgeist, der überdestillirt, und in eine eigenthümliche Säure, die Xylitsäure, welche mit dem Kali verbunden zurückbleibt. Der Xylit ist nach Schweizer und Weidmann xylitsaures Methyloxyd. Die rationelle Formel der Xylitsäure ist nach diesen Chemikern $2C_4H_3O_3$, also eine niedere Sauerstoffverbindung des Acetyls, des Radikales der Essigsäure, obgleich ihr Xylit nach dem Verf. nichts anderes als essigsaures Methyloxyd war. Bei der Einwirkung von festem Aetzkali auf Xylit sollen sich nach Schweizer und Weidmann folgende Körper bilden:

Xylitnaphtha $= C_{12}H_{12}O_3$
Xylitöl $= C_{12}H_6O$
Xylitharz $= C_8H_6O$.

Schweizer und Weidmann verstehen unter Xylitnaphtha denjenigen Theil der Zersetzungsproducte des Xylits durch die Einwirkung von Kali, welche zwischen 110—120° siedet. Die Xylitnaphtha ist leichter als Wasser und hat einem von dem Xylit etwas abweichenden Geruch. Nach dem Verf. ist die Formel $C_{12}H_{11}O_3$ richtiger. Nach dieser Formel ist die Xylitnaphtha aus dem Xylit durch Ausscheiden von Wasser entstanden.

$$\underbrace{C_{12}H_{12}O_4}_{\text{Xylit}} - HO = \underbrace{C_{12}H_{11}O_3}_{\text{Xylitnaphtha.}}$$

Bei längerer Einwirkung von Kali geht die Xylitnaphtha in Xylitöl $C_{12}H_9O$ über, indem noch weitere 2 Aequiv. Wasser austreten.

$$\underbrace{C_{12}H_{11}O_3}_{\text{Xylitnaphtha}} - 2HO = \underbrace{C_{12}H_9O}_{\text{Xylitöl.}}$$

Das Xylitöl besitzt einen bitteren brennenden Geschmack und einen eigenthümlichen Geruch; ausser der Xylitnaphtha und dem Xylitöl entsteht bei der Einwirkung von Kali auf Xylit noch ein harzähnlicher Körper, das *Xylitharz*.

$$\underbrace{2C_{12}H_{12}O_4}_{\text{Xylit}} + O = \underbrace{3C_8H_6O}_{\text{Xylitharz.}} + 6HO$$

Bei der Destillation von Xylit mit Schwefelsäure entsteht nach Schweizer und Weidmann ein eigenthümlicher Körper, das Mesiten $C_6H_6O_2$; dieser Körper ist nach dem Verf. nichts als Gemenge von Xylit mit essigsaurem Methyloxyd. Der Kohlenwasserstoff, der sich hierbei bildet, ist nach Schweizer und Weidmann Methol $C_{12}H_9$, nach dem Verf. $C_{12}H_8$ und isomer mit dem Oenol oder Mesitylen C_6H_4, das sich bei der Destillation des Acetons mit concentrirter Schwefelsäure bildet.

XXXIV.

Ueber die Säure der Runkelrüben.

(Aus einer Zuschrift des Herrn Medicinalrath Michaelis zu Magdeburg an den Herausgeber.)

Im 53. Bande, 8. Hefte Ihres Journal befindet sich die Abhandlung von Dubrunfaut über Sacharimetrie. Der letzte Satz dieser Abhandlung lautet:

„Von Interesse ist es ferner, zu erfahren, ob die Runkelrübe Aepfelsäure enthalte, wie von Payen und Braconnot angegeben worden ist. Da diese Säure ein nicht unbedeutendes Rotationsvermögen besitzt, so würde sie, wenn sie vorhanden ist, bei den Bestimmungen des Zuckergehaltes der Rüben nach der optischen Sacharimetrie eine wichtige Rolle spielen.“

In Bezug auf diesen Satz erlaube ich mir, Ihnen mitzutheilen, dass nach meinen Untersuchungen über die Runkelrübe, über die ich mir spätere Mittheilungen vorbehalte, nicht Aepfelsäure, sondern Citronensäure in der Runkelrübe enthalten ist, eine Säure, die kein Rotationsvermögen besitzt.

Literatur.

Cameralchemie für Land- und Forstwirthe, Techniker etc. In drei Abtheilungen. Von Franz Döbereiner. Zweite Abtheilung. Dessau. Gebr. Katz. 1852.

Handwörterbuch der Chemie von Liebig, Poggenderf und Wöhler. Redigirt von H. Kolbe. Fünften Bandes 1. Lieferung. (27. Liefer.) Braunschweig bei F. Vieweg und Sohn. 1851.

arbe.	Blüthen.	Früchte.	Neben-sprossen.
ch gelb	4	—	1
	(unvollkommen)		
grün	6	—	1
b grün	—	—	2
grün	8	—	2
grün	8	—	3
grün	9	—	2
	(mangelhaft)		
grün	4	—	2
grün	3	—	1
grün	8	—	3
grün	9	—	2
grün	3	—	1
grün	8	—	2
grün	6	6	Spur
grün	6	4	2
grün	4	—	2
grün	4	—	2
grün	3	—	1
grün	4	—	2
grün	3	—	1
grün	6	—	1
grün	8	—	1
ch grün	4	—	Spur
	(unvollkommen)		
grün	4	4	Spur
grün	6	—	2
ss grün	3	—	1
	(Krüppel)		
grün	3	—	2
grün	8	1	1
grün	4	—	1
grün	3	2	—
grün	—	—	2
grün	9	—	3
gr	4	1	—

3 : 9 und seine Formel wäre $R_2Si_3 + 2KCl_3$.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS

XXXV.

Ueber die Gleichheit der Form und der stöchiometrischen Constitution von Spodumen und Achmit.

Von

R. Hermann.

Bekanntlich sind in neuerer Zeit in Nordamerika ausgezeichnet schöne Krystalle von Spodumen aufgefunden worden, deren Form nach Dana mit der des Augits übereinstimmt.

Dasselbe folgt auch aus dem Spaltungswinkel der Spodumen anderer Fundörter. Der Spodumen ist nämlich spaltbar nach einem Prisma von 93^0 — 93^0 $30'$. Der stumpfe Spaltungswinkel des Augits dagegen ist 92^0 $54'$; also übereinstimmend mit dem des Spodumens, da die Differenzen nur $6'$—$36'$ betragen.

Diese Gleichheit der Form von Spodumen und Augit ist besonders deshalb interessant, weil sie Licht wirft auf die Natur eines Minerals, dessen Stellung bisher noch sehr problematisch war, nämlich des Achmits.

Der Achmit hat bekanntlich ebenfalls die Form des Augits; seine stöchiometrische Constitution dagegen ist ganz verschieden von der des Augits.

Nach Berzelius besteht nämlich der Achmit von Eger in Norwegen aus:

		Sauerstoff.	Proportion.
Kieselsäure	55,25	27,79	9,53
Eisenoxyd	31,25	9,59	3,28
Manganoxyd	1,08		
Kalkerde	0,72	2,916	1
Natron	10,40		
	98,40		

Das Sauerstoffverhältniss des Achmits ist also offenbar: 1 3 : 9 und seine Formel wäre $\dot{R}_2\ddot{S}i_3 + 2\dddot{R}\ddot{S}i_3$.

Was nun die Zusammensetzung des Spodumens anbelangt, so ergiebt sie sich aus folgenden Analysen:

	Hagen.	Sauerstoff.		Regnault.	Sauerstoff.	
Kieselsäure	66,136	34,29	12,33	65,30	33,89	11,89
Thonerde	27,024	12,61	4,56	25,34	11,81	4,43
Eisenoxyd	0,321	0,09		2,83	0,84	
Natron	2,683	0,66	1	6,76	2,85	1
Lithion	3,836	2,12				
	100,000			100,23		

	Arfvedson.	Sauerstoff.		Stromeyer.	Sauerstoff.	
Kieselsäure	66,40	34,46	9,18	63,288	32,84	13,80
Thonerde	25,30	11,81	3,24	28,776	13,53	5,77
Eisenoxyd	1,45	0,34		0,794	0,23	
Natron Lithion	8,85	3,75	1	5,626	2,38	1
	102,00			98,484		

Hierzu ist zu bemerken, dass bei den Analysen, wo das Natron und Lithion nicht genau bestimmt wurden, das von Hagen gefundene Verhältniss bei den Alkalien der Berechnung zu Grunde gelegt wurde.

Aus vorstehenden Analysen würde sich demnach ergeben, dass auch die Mischung des Spodumens, wie die der meisten Mineralien, grossen Schwankungen unterworfen sei.

Diese Schwankungen beruhen auf Heteromerie, nämlich auf dem Umstande, dass Moleküle von verschiedener stöchiometrischer Constitution gleiche Form haben können und auf der Fähigkeit und Neigung solcher Moleküle, zusammen zu krystallisiren.

Die heteromeren Moleküle des Spodumens wären demnach:

$$a. = \dot{R}_2\ddot{S}i_3 + 2\ddot{\dot{R}}\ddot{S}i_3$$

$$b. = \dot{R}\ddot{S}i + 2\ddot{\dot{R}}\ddot{S}i_3.$$

Hiernach würden die berechneten Sauerstoff-Proportionen des Spodumens von Utö folgende sein:

	Gefunden:			Berechnet:			Formel:
a. Spodumen nach Arfvedson	$\dot{R}$	$\ddot{\dot{R}}$	$\ddot{S}i$	$\dot{R}$	$\ddot{\dot{R}}$	$\ddot{S}i$	
	1	3,24	9,18	1	3	9	(a)
Einf. Spodumen nach Regnault	1	4,43	11,89	1,	4,5	11,50	(a + b)
Einf. Spodumen nach Hagen	1	4,56	12,33	—	—	—	
b. Spodumen nach Stromeyer	1	5,77	13,80	1	6	14	(b)

Vergleicht man nun die Mischung des Achmits mit der des Spodumens, so sieht man, dass sie mit der des A-Spodumens übereinstimmt. Der Achmit wäre demnach A-Spodumen, in dem das Lithion durch Natron und die Thonerde durch Eisenoxyd vertreten werden.

XXXVI.

Chromoxyd und arseniksaures Kobaltoxydul, auf trocknem Wege krystallisirt.

Von

L. Svanberg.

(*Oefvers. af Vetensk. Akad. Förhandl.* 1851. *Nr.* 4. *p.* 123.)

Es ist schon lange bekannt, dass gewisse Körper, ungeachtet sie bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtig sind und ohne bemerkbaren Gewichtsverlust eine schwache Glühhitze aushalten können, doch ganz und gar sich verflüchtigen, wenn sie einem heftigern und lange fortgesetzten Glühen ausgesetzt werden. Man weiss ebenfalls, dass, wenn eine zusammengesetzte Verbindung, in welcher ein bei höherer Temperatur flüchtiger Körper enthalten ist, geglüht wird, der flüchtige Antheil entweder ganz ausgetrieben oder nur bis zu einem gewissen Grade verjagt werden kann. Hierbei bleibt, wenn das Glühen so lange fortsetzt wird, als sich noch etwas verflüchtigt, ein Rückstand, welcher die übrigen constituirenden Elemente in solchem Verhältniss enthält, dass sie mit den Gesetzen für die bestimmten Proportionen übereinstimmen. Neue Verhältnisse können dabei eintreten, wenn z. B. einer von den Zusammensetzungs-Bestandtheilen während des Glühens auf Kosten der atmosphärischen Luft sich höher zu oxydiren im Stande ist, oder wenn reducirende Gase einwirken, so dass der Rückstand sich ganz oder nur theilweis reducirt.

Diese Art von Versuchen, die hiermit im Zusammenhange stehen, sind nicht bloss interessant, weil sie uns im Allgemeinen über das Verhalten der Materie unter ungleichen Verhältnissen und über die ungleiche Thätigkeit der Verwandtschaftskraft bei verschiedenen Temperaturen Aufschluss verschaffen, sondern auch, weil sie mit einem Theil geologischer Erscheinungen im nächsten Zusammenhange stehen, nämlich denen, die unter Mitwirkung vulkanischer Kräfte stattfanden. Ohne die in dieser Richtung angestellten Versuche zu verkennen, so zeichnen sich doch die seit einigen Jahren veröffentlichten Versuche Ebelmens durch besonderes Interesse aus; aber obwohl sie uns über die Thatsache aufklären, dass auf künstlichem Wege solche Verbindungen zu Stande kommen, die man bisher nur in der Natur antraf, so gründen sie sich doch alle auf die Eigenschaft der Borsäure, sich bei höherer Temperatur aus den Salzen zu verflüchtigen und dabei die Basen rein oder in Verbindung mit einander als krystallisirte Körper zu hinterlassen. In der That erwähnt Ebelmen, dass auch phosphorsaure Salze bei längerem Glühen sich ähnlich verhalten, doch hat er auf diese Weise keine Verbindungen dargestellt und es war daher wünschenswerth, den vollgültigen Beweis dafür zu liefern. Ich lege hier Versuche von Herr Gentele vor, die weder mit Borsäure, noch mit Phosphorsäure in Gustafsbergs Porcellanfabrik zu Wermdön angestellt sind. Herr Gentele beobachtete:

Chromoxyd. Bringt man saures chromsaures Kali in einen Porcellantiegel und setzt diesen 18 Stunden lang der Hitze aus, welche Rohgutwaare in einem Porcellanofen erhält, so bekommt man als Rückstand Chromoxyd, während das Kali theils von der Tiegelmasse aufgenommen wird, theils sich in Folge der Einwirkung reducirender Gase als Kalium verflüchtigt, die Chromsäure sich aber gleichzeitig in Oxyd umwandelt. Die Chromoxydkrystalle sind ganz klein und bestehen nur aus dünnen, sehr feinen, grün und in mannichfachen Farben spielenden Flittern. Sie sind auch durch eine geringe Menge chromsauren Kalis verunreinigt, wovon sie durch Behandlung mit Wasser befreit werden können. Der Deckel, welcher den Tiegel während des Glühens bedeckte, sitzt voll von feinen Chromoxydkrystallen, die das Licht so stark reflectiren, dass sie bisweilen durchsichtig und farblos erscheinen. Sie sind wahr-

scheinlich so entstanden, dass bei der Säureentwicklung und Kohlensäurebildung etwas chromsaures Kali an den Deckel sprützte und hier zu Chromoxyd reducirt wurde. Dies so dargestellte Oxyd ist übrigens unlöslich in Säuren und durch die Eigenschaften ausgezeichnet, welche wir schon am geglühten Chromoxyd kennen.

Arseniksaures Kobaltoxydul. Man bereitet fabrikmässig ein basisch arseniksaures Kobaltoxydul durch Zusatz einer Lösung von kohlensaurem Kali zu einer eisenoxydhaltigen Lösung von arseniksaurem Kobaltoxydul in Salpetersäure. Dabei fällt zuerst basisch arseniksaures Eisenoxyd nieder, wenn man aber dieses Salz, nachdem alles Eisen ausgefällt ist, abfiltrirt oder mit andern Worten, wenn man so lange mit kohlensauren Kali fällt, als der Niederschlag weiss ist, und dann filtrirt, so erhält man bei weiterem Zusatz von kohlensaurem Kali eine rosenrothe Fällung von wasserhaltigem basisch arseniksaurem Kobaltoxydul, welches im Handel unter dem Namen *chaux métallique* vorkommt. Die atomistische Zusammensetzung des Salzes ist noch nicht völlig ausgemacht, aber zufolge der damit angestellten Analysen scheint es eine Mischung von zwei Verbindungen zwischen Base und Säure in verschiedenen Atomverhältnissen und mit ungleichem Wassergehalte. Herr Gentele hat dieses technische Product der Hitze eines Porcellanofens ausgesetzt und gefunden, dass es zu einer vollkommen krystallinischen Masse schmilzt, deren Höhlungen mit schönen geraden Prismen erfüllt sind. Dieselben sind tief dunkelblau, gepulvert oben rosenroth und lösen sich leicht in Säuren. Einer Analyse unterworfen fand sich folgender procentischer Gehalt:

Kobaltoxydul	55,90
Arseniksäure*)	42,50
Porcellanmasse vom Tiegel mechanisch beigemengt	1,60
	1,00

Dies stimmt nach Abzug der eingemengten Porcellanmasse mit der Formel

$$\dot{\dot{C}}o_4\ddot{\ddot{A}}s$$

welche eine procentische Zusammensetzung von

Kobaltoxydul 56,58
Arseniksäure 43,42

*) Aus dem Verlust bestimmt.

erfordert. Da diese Zusammensetzung ein relativ grösseres Verhältniss des Kobaltoxyduls zur Arseniksäure ergiebt, als die Analyse im *Chaux métallique* gefunden hat, so scheint während des langen und heftigen Glühens des letztern ein Theil Arseniksäure verflüchtigt zu sein.

XXXVII.

Pajsbergit und Stratopeit, zwei neue schwedische Mineralien.

Von

Igelström.

(*Oefvers. of Vetensk. Akad. Förhandl.* 1851. No. 5, p. 143.)

Aus einem Schreiben des Herrn L. J. Igelström theilte Herr L. Svanberg Folgendes mit:

Pajsbergit habe ich ein in Pajsberg's Eisengrube (im Kirchspiel und Bergrevier Filipstadt) vorkommendes Mineral genannt, welches dort in grossen, schön rosenrothen, durchscheinenden rhombischen Prismen gefunden wird. Das fragliche Mineral ist nahe mit dem rothen Magankiesel verwandt, doch unterscheidet es sich von diesem nicht allein durch seine Durchscheinenheit und sein stetes Vorkommen im krystallinischen Zustande, sondern auch durch seine chemische Zusammensetzung, welche derartig ist, dass man den Pajsbergit als Mittelglied zwischen dem Mangankiesel von *Langbanshytta* und dem bei ***Real de minas de Fetela****) in Mexico vorkommenden, Bustamit genannten Mineral betrachten kann.

Den rothen Mangankiesel und mehrere andere von diesen Mineralien auf den Augit zurückzuführen, mag wohl in krystallo-

---

*) In der Abhandlung von Ebelmen wird der Fundort des Bustamits *Tetala* genannt. S. dies. Journ. XXXVII, 257. Anmerk. d. Uebers.

graphischer Beziehung interessant sein und in Bezug auf den Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung und geometrischer Form, aber der chemische Mineralog muss doch immer einen scharfen Unterschied zwischen mehreren jener Mineralien machen, die unter der allgemeinen Formel $\dot{R}_3\ddot{S}i_2$ begriffen werden können. Was die hierher gehörigen Manganoxydulsilicate betrifft, so finden sich bemerkenswerthe Glieder zwischen dem wohl noch nicht unvermischt angetroffenen $\dot{M}n_3\ddot{S}i_2$ und dem Tafelspath, die, so viel man jetzt weiss, aus dem rothen Mangankiesel von *Långbanshytta* mit 3 p. C. Kali, aus dem Pajsbergit mit 8 p. C. Kalk und dem Bustamit mit 14 p. C. Kalk bestehen.

Der Pajsbergit, den ich in der Uebersicht der Verhandlungen der Akademie der Wissenschaften vom vorigen Jahre p. 206 unter dem Namen rothen Mangankiesel beschrieben habe, besteht nach einer Untersuchung von mir aus:

		Sauerstoffgehalt.		
Kieselsäure	46,46	24,14		
Manganoxydul	41,88	9,4	10,13	12,79
Eisenoxydul	3,31	0,73		
Kalkerde	8,13	2,31	2,66	
Magnesia	0,91	0,35		
	100,69			

Die hieraus folgende allgemeine Zusammensetzungsformel $\left.\begin{matrix}\dot{M}n_3\\ \dot{F}e_3\\ \dot{C}a_3\end{matrix}\right\}\ddot{S}i_2$ kann mit Rücksicht auf das relative Verhältniss der vorhandenen Elemente unter die genauere Formel $(\dot{C}a + 4(\dot{F}e + 12\dot{M}n))_3\ddot{S}i$*) gebracht werden, welche demnach die von Nordenskiöld ausgesprochene Ansicht bestätigte, dass isomorphe Basen einander in gleichen Atomverhältnissen ersetzen.

Stellt man die Analysen von a) Långbanshyttaer rothem Mangankiesel, b) Pajsbergit und c) Bustamit zusammen:

*) In Bezug auf diese Art der Formulirung verweise ich auf Nordenskiöld's das atomisch-chemische Mineralsystem. Helsingfors 1849.

		a. Sauerstoffgeh.		b. Sauerstoffgeh.		c. Sauerstoffgeh.
$\ddot{S}i$	48,00	24,94	46,46	24,14	48,9	25,41
$\dot{M}n$	49,04	10,99	41,88	9,4	36,06	8,09
$\dot{C}a$	3,12	0,88	8,13	2,31	14,57	4,14
$\dot{F}e$	—	—	3,31	0,73	0,81	0,17
$\dot{M}g$	0,22	11,87	0,91	0,35	—	12,40
	100,38		100,69	12,79	100,34	

und dazu die Formeln:

$\dot{C}a_3\ddot{S}i_2 + 2\dot{M}n_3\ddot{S}i_2$ für den Bustamit,

$\dot{C}a_3\ddot{S}i_2 + 4(\dot{M}n + 12\dot{F}e)_3\ddot{S}i_2$ für den Pajsbergit und

$\dot{C}a_3\ddot{S}i_2 + 8\dot{M}n_3\ddot{S}i_2$ für den Långbanshytta-Mangankiesel und berechnet die entsprechende procentische Zusammensetzung, so erhält man:

	Bustamit.	Pajsbergit.	Långbanshytta.
$\ddot{S}i$	48,06	47,38	46,92
$\dot{M}n$	37,13	40,55	48,32
$\dot{C}a$	14,82	8,66	4,76
$\dot{F}e$	—	3,41	—

welche Werthe mit den gefundenen sehr nahe übereinstimmen.

Die spec. Gew. der drei erwähnten Mineralien liegen einander sehr nahe, denn sie sind für

Bustamit	3,2
Långbanshytta-Mangankiesel	3,53
Pajsbergit	3,63

Im Löthrohrverhalten stimmen sie ebenfalls überein.

Was ihr geologisches Vorkommen betrifft, so finden sich die beiden schwedischen Mineralien unter denselben Verhältnissen; denn die Dolomitbildung, welche bei Långbanshytta den rothen Mangankiesel enthält, führt gleichzeitig ein Gemisch von Blutstein und Magneteisenstein und dieser Dolomit kommt auch bei Pajsberg, dem Fundort des Pajsbergits, vor. Daraus lässt sich vermuthen, dass diese Dolomitbildungen, obwohl man deren unmittelbaren Zusammenhang nicht verfolgen kann, doch zu derselben geologischen Bildung gehören.

Stratopeit habe ich ein anderes Mineral genannt, welches ebenfalls auf Pajsberg's Eisengruben in Filipstads Bergrevier

von mir gefunden wurde. Der Name ist davon entlehnt, dass dieses Mineral in wechselnden Lagern mit einem andern, noch nicht näher untersuchten, vorkommt.

Der Stratopeit ist pechschwarz, undurchscheinend in grösseren Stücken, aber mit braunrother oder brauner Farbe in dünnen Splittern durchscheinend. Er ist amorph, flachschalig im Bruch und fettglänzend, wird leicht vom Messer geritzt, Strich braun, spec. Gew. = 2,64. Verhalten vor dem Löthrohr: auf Kohle wird er anfänglich braungrau, dann bei stärkerer Hitze schmilzt er zu einer schwarzen durchscheinenden Kugel. Von Borax auf Platindraht wird er in grosser Menge zu einem klaren Glase mit starker Manganfärbung gelöst. In Phosphorsalz auf Platindraht löst er sich zu einem durchscheinenden Glas mit Eisenfärbung und hinterlässt ein Kieselskelett. Mit Soda starke Manganreaction. Im Kolben Wasser. Wird von Chlorwasserstoffsäure zersetzt unter starker Chlorentwickelung und Hinterlassung von weisser Kieselsäure.

Das im Exsiccator getrocknete Mineralpulver zeigte folgende procentische Zusammensetzung:

		Sauerstoffgeh.	
$\ddot{S}i$	35,43	18,41	
$\ddot{M}n$	32,41	9,83	12,91
$\ddot{F}e$	10,27	3,08	
$\dot{M}g$	8,04	3,16	
$\dot{H}$	13,75	12,22	

Hieraus ergiebt sich die Formel $\dot{M}g_3\ddot{S}i_2 + 4(\ddot{M}n\ddot{F}e)\ddot{S}i + 12\dot{H}$ oder vielleicht richtiger $\dot{M}g_3\ddot{S}i_2 + (4\ddot{F}e + 3\ddot{M}n)\ddot{S}i + 12\dot{H}$, nach welcher zuletzt angeführten Formel die berechnete Zusammensetzung folgende wird:

$\ddot{S}i$	36,25
$\ddot{M}n$	31,16
$\ddot{F}e$	10,47
$\dot{M}g$	8,00
$\dot{H}$	14,12

Das amorphe Mineral, mit welchem der Stratopeit in 1 Linie und noch weniger dünnen, abwechselnden Lagern vorkommt, ist braun, undurchscheinend, matt auf dem Bruch. Die Härte

beider ist gleich. Beide sind offenbar secundäre Bildungen, entstanden durch zeitweilig geschehene Ablagerung von dem einen und andern.

Unter den bekannten Mineralien ist der Stratopeit am nächsten verwandt mit dem Neotokit, dessen Formel $\dot{M}g\ddot{S}i + 4(\ddot{M}n + \ddot{F}e)\ddot{S}i + 8\dot{H}$ ist. Neuerlich sind in Schweden und Finland mehre pechähnliche Mineralien analysirt. So fand Bahr ein Mineral von Klapperud in Dalsland nach der Formel $2\ddot{M}n\ddot{S}i + 3\dot{H}$ zusammengesetzt, also gleich mit dem beim Dorf Wittinge in Storkyrekirchspiel in Finland vorkommenden, Wittingit genannt, dessen genaue Zusammensetzung durch die Formel $2(\ddot{F}e + 9\ddot{M}n)\ddot{S}i + 3\dot{H}$ ausgedrückt werden kann. Das spec. Gew. einiger dieser Mineralien war.

von	Stratopeit	2,60
„	Neotokit	2,70
„	Wittingit	2,71—2,76
„	Klapperuds Mineral	2,73—2,97

W.

XXXVIII.

Gediegenes Eisen, in einem sogenannten versteinerten Baume gefunden.

Von

Bahr.

(*Oefvers. af Vetensk. Akadem. Förhand.* 1851. *Nr.* 3. *p.* 100.)

Durch Herrn Svanberg theilte Herr Mag. Bahr der Akademie Folgendes mit:

Mit einigen Versuchen über die Anwendung der Schwefelalkalien bei der Analyse verschiedener Mineralien beschäftigt, musste ich auch etwas Sumpferz oder eine ähnliche Verbindung untersuchen, welche gleichzeitig Eisen, Thonerde und Phosphorsäure enthielt. Dabei fiel mir auch ein Stück sogenanntes ver-

steinertes Holz von einer Flossinsel (schwimmenden Insel) im Ralanger See in Smaland in die Hände, und da dieses sich mit einem Sumpferz als analog erwies, schien es mir für die Absicht, die ich verfolgte, gleich gut.

Beim Pulverisiren nur kleiner Mengen davon bemerkte ich harte und zähe Körner, die dem Druck des Achatpistilles nicht viel nachgaben, und zu meiner grossen Verwunderung hatte ich kleinere und grössere Körner metallischen Eisens vor mir. Sie liessen sich unter dem Hammer ausplätten, wurden vom Magnet gezogen, entwickelten mit Salzsäure Wasserstoffgas u. s. w.

Die erste Frage war natürlicherweise: hat sich jenes Eisen in demselben Holze gebildet, z. B. durch Reduction eines löslichen Eisensalzes, womit das Holz durchtränkt war? — In diesem Fall wäre es das erste bis jetzt bekannte Beispiel natürlichen tellurischen Eisens und als solches äusserst merkwürdig. — Oder ist das metallische Eisen von aussen in den Baumstamm hineingekommen, z. B. als ein Nagel, ein Pflock, ein zurückgelassenes Stück von einem Werkzeug oder dergleichen, welches theilweis verrostete, aber einige metallische Puncte als Zeichen seiner Anwesenheit hinterliess? Die chemische Analyse im Verein mit einer genauen weiteren Untersuchung sollte hierüber einige Aufklärung geben.

Das Wenige, was bis jetzt durch die Untersuchung sich herausgestellt hat, giebt doch hinreichende Anhaltepuncte für die Ansicht, dass sich jenes Eisen im Baume gebildet hat, und ich erlaube mir der Akademie die Resultate vorzulegen, zu denen ich bis jetzt gelangt bin, eine spätere vollständigere Abhandlung über diesen Gegenstand mir vorbehaltend.

Da das Eisen in dem fraglichen Stück, falls nämlich nachgewiesen werden kann, dass es sich an jener Stelle bildete und kein Hüttenproduct ist, das erste Beispiel natürlichen tellurischen Eisens darbietet, mindestens eines solchen, dessen Genealogie man so zu sagen verfolgen kann, so ist die Constatirung jenes Factums von Wichtigkeit, und man wird mir hoffentlich die ungewöhnliche Ausführlichkeit, welche der Gegenstand erfordert, zu Gute halten.

Das Stück ist von einer sogenannten Flossinsel im See Ralang (Kirchspiel Marbäck, Gerichtsdistrict Norra Wedbo) in

Smaland entnommen, welche bisweilen nach mehrjährigem Aufenthalt unter Wasser, auf einige Tage, und zwar im Herbst, gewöhnlich im August oder September, an die Oberfläche kommt. Diese Insel scheint eine Landzunge zu sein, welche von irgend einem Wasserzug unterwühlt wurde, sie war waldbewachsen, denn man findet auf ihr überall Ueberbleibsel von Baumstämmen, deren Holz, nach einem abgesägten Stücke zu urtheilen, welches ich vor mehreren Jahren auf Catharinenholm sah, vollkommen frisch zu sein scheint. Doch muss ich erwähnen, dass das eben erwähnte Holzstück, welches ich sah, von Kiefern war, während das fragliche Eisen führende Baumstück aus später anzuführenden Gründen von Laubholz, wahrscheinlich von Eichen, herrührte.

Als ich dasselbe vor einigen Jahren von der Gräfin Ebba Sparre erhielt, lag dabei ein Etikett ihres verstorbenen Mannes, des Majors Graf G. A. Sparre, folgenden Inhalts: „Dieses Baumstück ist am 28. August 1798 vom grössten Stammende auf der sonderbaren schwimmenden Insel in dem See bei Catharinenholm im Smaland entnommen, welche nach vierjährigem Verweilen unter Wasser Tags vorher von Neuem wieder in die Höhe gekommen war. Auf diesem Stammende stehen einige Kupfertafeln, welche die Zeit angeben, wo sie sichtbar war, und von König Gustav III. besucht wurde."

Die beiden in Rede stehenden Stufen, von denen die eine ungefähr 29 Grm., die andere nur noch ein Drittel so viel wiegt, erweisen sich beim ersten Ansehen unzweideutig als braune Bruchstücken eines Baumes mit vollkommen überall kenntlicher organischer Structur. Bei oberflächlichem äussern Ansehen sollte man glauben, ein Stück Sumpferz vor sich zu haben. Doch ist die Härte desselben etwas grösser als die des Sumpferzes, und letzteres ist etwas spröder. Schlämmt man das gelbbraune Pulver, welches es beim Zertrümmern giebt, in Wasser auf, so sinkt wohl der grösste Theil davon zu Boden, aber ein anderer Theil bildet mit dem Wasser eine Emulsion, die trübe durchs Filtrum geht und selbst nach drei Wochen nicht im mindesten sich zu klären geneigt zeigt.

Das spec. Gew. des einen Stücks, so wie es ist in Wasser genommen, war = 3,854, das des andern = 3,94. Indess

sind diese Bestimmungen ganz unzuverlässig, theils wegen des metallischen Eisens ungleicher Vertheilung, theils weil noch eine Quantität Luft darin zurückblieb, die ich durch Kochen nicht auszutreiben wagte.

Wenn man eine kleine Probe pulverisirt, so lässt sich dieselbe im Mörser sehr leicht zerdrücken, aber man fühlt dabei unter dem Pistill harte und zähe Eisenkörner. Streicht man mit einer Feder über das Stück, so kommt überall metallisches Eisen zum Vorschein, welches theils in Pulverform, theils in compacten, sowohl runden, als an den Kanten abgerundeten Körnern, theils in Lamellen vorhanden ist. Zerdrückt man im Mörser, ohne zu reiben, das Mineral, und siebt das Gröbere ab, so besteht dies theils aus gröberen Eisenkörnern, theils aus unmagnetischem Eisenoxydhydrat, vermischt mit pulverförmigem Eisen, dessen Menge aber im Vergleich zu dem übrigen zu gering ist, als dass das Korn vom Magnet in die Höhe gehoben werden könnte. Das feine Pulver kann, vermittelst des Magnets, wiewohl unvollständig, in uulverförmiges Eisen, welches mit Salzsäure Wasserstoffgas entwickelt, und in ein unmagnetisches Pulver geschieden werden. Letzteres besteht aus Eisenoxydhydrat und organischen Stoffen. Ob sich dem pulverförmigen Eisen Eisenoxydul beigemengt findet, kann ich noch nicht bestimmt sagen.

Unter dem abgesiebten Gröbern trifft man kleine Späne mit durchaus deutlicher organischer Structur, die sich aber unter der Feile als metallisches Eisen ausweisen. Dies findet sich da meist in Pulverform. Unter einer stark vergrössernden Loupe oder dem zusammengesetzten Mikroskop erscheinen im reflectirten Licht die Holzfasern deutlich und dazwischen oder darin liegt Eisenpulver in höchst feiner Vertheilung. An den grössern Stufen finden sich einige Stellen, wo die Körner des Eisenpulvers eine messbare Grösse haben und wo sie in runden Kugeln hinter einander lagen wie die Kugeln eines Rosenkranzes. Fünf dergleichen Stücke, von denen das eine doppelt ist, nehmen die Länge von 1 Millimeter ein. An einer andern Stelle haben sich die Kugeln losgelöst und sind herausgefallen, aber sie haben Vertiefungen hinterlassen, und das Ganze sieht wie organische Zellen aus.

Das in grössern Massen oder als Korn auftretende Eisen

ist ganz porös und, wiewohl in geringem Grade, schmiedbar. Wenn man ein solches feilt oder schleift, stösst man stets auf Höhlungen, die inwendig mit einem oxydirten Anflug überkleidet sind. Erhitzt man ein derartiges so gut als möglich gereinigtes Eisenkorn, so erhält man Spuren der trocknen organischen Destillation. Das specifische Gewicht dieses Eisens ist sehr niedrig. In einem Versuch fand ich es = 6,248, in einem andern = 6,4972, je nach der grössern Reinheit von mechanischen Beimengungen. Ein dritter Versuch gab 6,6255, aber hier hatte ich das Korn gehämmert, um seine Reinheit und Dichtigkeit zu vermehren.

Wenn man etwas von der Masse zwischen den Eisenkörnern in Stücken unter ein stark vergrösserndes Mikroskop bringt, und das Eisenoxydhydrat durch einen Tropfen Salzsäure auflöst, so sieht man ein Scelett der Holzsubstanz mit der organischen Zellstructur so deutlich, dass man darin Gefässbündel entdeckt, die zufolge einer Auskunft des Prof. Wahlberg die Holzsubstanz des Laubholzes von der des Nadelholzes unterscheiden lassen.

Lange habe ich mich vergebens bemüht, unter dem Mikroskop das pulverförmige Eisen zu entdecken, welches ich in der Zellen-Gestalt regelmässig abgelagert vermuthete. Wenn man ein Stück schliff, so würden sich wahrscheinlich die feinen mikroskopischen Puncte bei der Bloslegung ihres Aeussern sofort oxydirt haben. Setzte man dagegen an des Eisens Stelle ein anderes weniger leicht oxydirbares Metall, welches auch zugleich nicht von Salzsäure angegriffen wird, so konnte ich hoffen, das Eisenoxydul wegzuschaffen und dann zu beobachten, ob die Metallatome in der Holzsubstanz abgelagert seien. In dieser Absicht wurden einige dünne Platten in eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gelegt und nach ein Paar Tagen sorgfältig mit Wasser und Ammoniak ausgewaschen; aber der Versuch glückte nicht. Es war nicht alles Silbersalz weggewaschen und die Salzsäure hinterliess nachher eine Mischung von Chlorsilber und metallischen Silberflittern. Wurde das Stück ohne vorherige Behandlung mit Salzsäure geschliffen, so war das Eisen nur theilweise durch Silber ersetzt, und das weiche Silber zog sich beim Schleifen über das Aeussere, so dass ich nur eine streifige Silberfläche erhielt. Uebrigens wäre

der Versuch, auch wenn er glückte, nicht entscheidend gewesen, denn man konnte immer einwenden, dass die im Stück vorhandene organische Substanz das Silbersalz reducirt hätte.

Besser und entscheidender glückte es mir auf eine andere Weise. In Bezug auf den Nickelgehalt, den ich bei der Analyse fand, hoffte ich etwas Analoges von den Widmannstätt'schen Figuren entdecken zu können. Das grösste Eisenkorn wurde ausgeplättet, auf einer Seite angeschliffen, polirt und bis etwas übers Strohgelbe angelassen. Es zeigte sich aber nichts Anderes als ein ungleiches Angelaufensein und zerstreute Körner und Puncte, die ihr weisses Aeussere beibehalten hatten, und aus einer Legirung bestanden, die ich nachmals in der Analyse wieder fand. Wurde aber das polirte Stück einige Augenblicke in eine verdünnte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd getaucht, so erhielt es ein ganz anderes Aussehen. Das Kupfer hatte sich ungleich ausgefällt, auf einigen Stellen gar nicht, auf andern unbedeutend, je nachdem die Lösung mit einer mehr oder minder electronegativen Legirung in Berührung gekommen war. Wo das Kupfer am stärksten sich ausgefällt hatte, glaubte ich unter dem Mikroskop Spuren von organischer Structur zu entdecken, aber es war zu undeutlich und konnte auch eine Krystallisation sein. Mit einem andern Stück glückte es aber besser. Es schlug das Kupfer auch hier sich ungleich nieder und an den Stellen, wo es sich am meisten ausfällte, glich es einem Netzwerk, worin man sechskantige Figuren, theils mehr zusammengezogen, theils langgestreckt deutlich wahrnahm. Es schien als ob ich beim Schleifen auf einen Querschnitt der Fasern gekommen war. An einem andern Stück erhielt ich dasselbe noch deutlicher auf dem Längsschnitt. Bisweilen kommen compactere Massen mehr gleichartiger Natur vor. Dies zeigte sich, wenn unter dem Metallüberzug der ganze Zusammenhalt der Zellen theils eine Krümmung, theils eine Verwerfung erlitt und das Ganze einer organischen Zerstörung glich. Nun behandelte ich ein Stück Pallaseisen auf dieselbe Art. Hier zeigte sich auch ein ungleicher Kupferniederschlag, aber die Zeichnung, die ich unter dem Mikroskop wahrzunehmen glaubte, war in Nichts deutlich und von ganz ungleichem Character. Auch findet man zwischen den hier erwähnten Figuren und den Widmanstädt'schen von mehreren Arten Me-

teoreisen, wie sie in Haidinger's Mineralogie p. 323. abgebildet sind, nicht die mindeste Aehnlichkeit.

Eine genaue quantitative chemische Untersuchung, habe ich noch nicht vollendet, weil meine Hauptaufmerksamkeit auf den Punct gerichtet war, ob das Eisen Hüttenproduct sein könne oder im Baume gebildet. Die späteren Zahlenangaben sind daher nicht durchaus zuverlässig. Für eine spätere genauere Analyse ist der unter B bezeichnete Theil besonders interessant.

Die für den vorliegenden Fall wichtige Frage, ob das Eisen Kohle enthalte oder nicht, war nicht zu entscheiden, weil das der Analyse Unterworfene nicht frei von organischen Resten war. Auf Schwefel konnte ich, der geringen Menge halber, nicht untersuchen.

Die Probe bestand aus grössern Eisenkörnern, soviel als möglich von mechanisch anhängenden Stoffen gereinigt. Sie wurde mit einer schwachen Lösung von Kali gekocht und gut abgespült, dann auf einige Augenblicke mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, schnell in viel Wasser abgespült und endlich eine Stunde lang in einer Flasche mit grobem Smaragdpulver geschüttelt. Nachdem das Trübe abgeschlemmt war, wurde Alles schnell in einer heissen Porcellanschale getrocknet und das Eisen mittelst des Magnets ausgezogen. Es schien nun die Probe einigermassen rein. Dennoch gaben einige Körner beim Erhitzen in einem Glasrohr noch Spuren von trockner Destillation organischer Körper.

Die Substanz wurde nun in so verdünnter Salpetersäure gelöst, dass keine Gasentwicklung entstand. Das Ungelöste betrug 19,84 p. C. Hierin konnte man unter dem Mikroskop Theilchen mit organischer Structur auffinden, es würde also die Bestimmung von Kohle zwecklos gewesen sein. Der unlösliche Rückstand konnte durch den Magnet in einen magnetischen B und einen unmagnetischen Theil A geschieden werden. Der erstere machte 12,88 p. C. von der ursprünglichen Quantität aus. Doch waren dem magnetischen Theile etwas organische Substanzen gefolgt, welche beim Erhitzen desselben einen Verlust von 7,47 p. C. verursachten. — Der Rückstand war sehr schwer zu oxydiren. Nach zweimaligem Uebergiessen mit Salpetersäure, Trocknen und Glühen, blieben noch metallische *Theile übrig*, die dem Magnet folgten, und sich nur durch

Schmelzen mit Salpeter und kohlensaurem Kali völlig oxydiren liessen.

Den unmagnetischen Theil A habe ich noch nicht untersucht.

B enthielt (nach den Mengen im oxydirten Zustand berechnet)

Kieselsänre	0,619	p. C.
Phosphorsäure	3,159	„
Vanadinsäure	1,402	„
Nickeloxydul (stark kobalthaltig)	0,737	„
Eisenoxyd	94,464	„
Spur von Mangan		
	100,38	p. C.

Der in verdünnter Salpetersäure gelöste Theil, welcher von der ursprünglichen Menge 80,16 p. C. ausmachte, enthielt:

Kieselsäure	0,818	p. C.
Phosphorsäure	0,500	„
Nickel (stark kobalthaltig)	0,120	„
Kalkerde und Magnesia	0,178	„
Thonerde	0,213	„
Vanadinsäure (nicht quantitativ bestimmt)		
Mangan-Spur		
Eisenoxydul (Verlust)	98,171	„

Mit Rücksicht auf das oben angeführte Etikett suchte ich sorgfältig nach Kupfer, denn dessen Anwesenheit würde bewiesen haben, dass die Stufe aus nächster Nachbarschaft der Kupfertafeln entnommen gewesen. Es fanden sich aber kaum zweideutige Spuren davon.

Ob das Vanadin in der untersuchten Probe als vanadinsaures Salz, welches aus dem unmagnetischen Theile mitgefolgt war, oder als Vanadineisen enthalten sei, kann nicht mit Sicherheit beurtheilt werden; wahrscheinlich ist das letztere der Fall. Sollte dagegen Ersteres statt finden, so wäre dies eine eigenthümliche Analogie, die sich zwischen diesem Eisen und dem Meteoreisen darböte, sowohl in Ansehung des Nickelgehalts, als auch darin, dass, während das Meteoreisen von Chromeisen begleitet zu sein pflegt, in jenem Eisen eine Vanadinverbindung die Chromverbindung ersetzt.

Aus einer besondern Prüfung glaube ich schliessen zu können, dass der Kohlegehalt jenes Eisens, falls sich ein solcher vorfinden sollte, einschliesslich dem des organischen Körpers

nicht 1,45 p. C. übersteigen kann. Wenn man sich nun vorstellen wollte, dass ein kohlehaltiges Roheisen von einem specifischen Gewichte 7,1 theilweis verrostete, so dass davon nur ein Korn übrig bliebe, so muss doch sicherlich dieses Eisen, welches oxydirte, verhältnissmässig rein gewesen sein, und dann kann allerdings der Rückstand ein specifisches Gewicht unter 7,1 bekommen, er muss dann aber auch weit mehr als $4^1/_2$ p. C. Kohle enthalten.

Dasselbe gilt vom phosphorhaltigen Eisen. Wenn ein solches verrostet, so wird wahrscheinlich das specifische Gewicht des Rückstands etwas sich vermindern; aber im selben Verhältniss muss sich sein Phosphorgehalt vermehrt haben. Reducirt man phosphorsaures Eisenoxydul, so erhält man ein Phosphoreisen Fe_4P, dessen specifisches Gewicht = 6,7 ist, aber der Phosphorgehalt desselben beträgt mindestens 23,2 p. C.

Wenn daher ein künstlich dargestelltes Eisen mit ungewöhnlich niedrigem specifischen Gewichte sich vorfindet, sei es, dass solches Eisen vom Hohofen ausging, oder mit einer verdünnten Säure behandelt war, oder freiwillig verrostete, so hat man allen Grund, in demselben einen ungewöhnlich hohen Gehalt von Kohle oder Phosphor zu vermuthen.

Ein niedrigeres Gewicht muss man bei Nickelgehalt und Vanadingehalt erwarten. Ersterer ist bisher im Hütteneisen noch nicht beobachtet, kann sich aber doch wohl einmal finden; das Vanadin aber ist nicht so äusserst selten, als man gewöhnlich glaubt.

Dem bisher Angeführten zufolge scheint man mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen zu können, dass das in Rede stehende Eisen nicht von aussen in den Baum hineingekommen ist, sondern sich darin gebildet hat, z. B. durch Reduction eines Eisensalzes unter günstigen Umständen vermittelst eines electrischen Processes zwischen der Zellsubstanz selbst und den sogenannten incrustirenden Stoffen, die, von ungleicher Zusammensetzung, wahrscheinlich auch von ungleich electrischer Natur sind.

Sollten mehr dergleichen Eisen führende Hölzer gefunden und als Mineralien in die Sammlungen eingeführt werden, so schlage ich für dieselben den Namen *Sideroferit* vor. W.

XXXIX.

Ueber die Analyse der Legirungen von Kupfer und Zink.

Von

Rivot und **Bouquet.**

(*Annal. de Chimie et de Phys. XXXIII., 24.*)

Die Trennungsarten des Zinks und des Kupfers, welche in den besten analytischen Werken angeführt sind, beruhen auf der Anwendung des Schwefelwasserstoffes oder des Kalis. H. Rose empfiehlt das Schwefelwasserstoffgas und verwirft durchaus den Gebrauch des Kalis, da das Kupferoxyd stets eine gewisse Menge Zinkoxyd zurückhalte.

Noch erwähnen wir der zahlreichen Versuche von Pelouze;*) sie können als ein Muster von Genauigkeit, hinsichtlich der Bestimmung des Kupfers angesehen werden.

Das Verfahren von Pelouze besteht in der Fällung des Kupfers aus einer ammoniakalischen Flüssigkeit, vermittelst einer titrirten Lösung des Natronsulphhydrats; aber das erhaltene Oxysulphuret des Kupfers lässt sich in Folge der schnellen Oxydation bei der Berührung mit der Luft schwierig filtriren. Ferner ist es fast unumgänglich nöthig, das Zink durch Differenz zu bestimmen.

Da wir vom Versuchsbureau der *Ecole des Mines* beauftragt wurden, viele Messingsorten zu analysiren, so stellten wir Versuche über die Trennung des Kupfers und des Zinks an, die uns überzeugt haben, dass Schwefelwasserstoff kein befriedigendes Resultat giebt.

Hat man eine schwach saure Flüssigkeit, so fällt Schwefelwasserstoff gleichzeitig mit dem Kupfer fast die ganze Menge des Zinks als Schwefelmetalle. Ist die Flüssigkeit stark sauer, so wird stets eine beträchtliche Menge Schwefelzink mit dem Schwefelkupfer niedergerissen, wie sauer auch die Flüssigkeit sein mag.

---

*) d. J. 37., 449. und 38., 407.

Wir suchten nach einer andern Trennungsweise und fanden, dass das Kali unter Anwendung gewisser Vorsichtsmaassregeln sehr genau das Kupferoxyd vom Zinkoxyd trennen kann.

Anwendung von Schwefelwasserstoff.

Die Versuche, gewogene Mengen von Kupfer und Zink, mittelst Schwefelwasserstoff zu trennen, wurden auf folgende Weise ausgeführt:

Beide Metalle werden in Salpetersäure gelöst, die Nitrate werden verdampft und in Oxyde verwandelt; die Oxyde löst man in Chlorwasserstoffsäure; in die mehr oder weniger saure Lösung leitet man einen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff. Der Niederschlag, welcher alles Kupfer und einen Theil Zink als Schwefelmetalle enthält, wird auf einem Filter gesammelt und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen trennt man ihn vom Filter und löst ihn in Königswasser. Die Flüssigkeit wird ammoniakalisch gemacht, und das Kupfer durch Kali als Oxyd gefällt. Zur Bestätigung reducirt man das Kupferoxyd durch Wasserstoffgas und bestimmt das Kupfer im metallischen Zustande.

Das Zink findet sich in zwei Flüssigkeiten; erstens in der mit Schwefelwasserstoff behandelten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit; ferner in der alkalischen Flüssigkeit, aus welcher das Kupfer durch Kali gefällt worden ist.

In der ersten Flüssigkeit kann man die Menge des Zinks bestimmen, welche der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs entgangen ist, wenn man Ammoniak und Schwefelammonium hinzufügt. Das dadurch erhaltene Schwefelzink wird auf einem Filter gesammelt, sorgfältig getrocknet, gut vom Filter getrennt alsdann durch Rösten und Glühen in Oxyd verwandelt.

Um das in der alkalischen Flüssigkeit enthaltene Zink zu bestimmen, muss man die Alkalien durch eine Säure sättigen und das Zink durch ein kohlensaures Alkali fällen. Der gut ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird durch Glühen in Oxyd verwandelt.

Versuche.

A. — Eine Legirung von Kupfer und Zink aus

Cu 0,96 Grm.
Zn 1,04 „

wurde auf obige Weise behandelt, und die chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit vor dem Einleiten von Schwefelwasserstoff hinreichend angesäuert, um das Lakmuspapier stark zu röthen, ohne aber die Menge der Säure zu bestimmen. Die Menge des nicht durch Schwefelwasserstoff gefällten Zinks war in drei Versuchen

1ster Versuch 0,055 Grm.
2ter „ 0,060 „
3ter „ 0,080 „

Diese Resultate ergaben die fast vollständige Fällung des Zinks durch Schwefelwasserstoff; das Resultat wird bestätigt durch die Untersuchung der alkalischen Flüssigkeit, welche nach der Fällung des Kupfers durch Kali übrig bleibt.

B. — Wir haben alsdann Flüssigkeiten von einem bestimmten Säuregehalt angewandt:

Zn 0,82 Grm.
Cu 0,85 „

Die beiden Metalle wurden in Oxyde verwandelt, alsdann in einer Flüssigkeit gelöst, welche enthielt:

Wasser 200 Grm.
Rauchende Chlorwasserstoffsäure 20 „

Durch Behandlung der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff und durch Bestimmung des nicht gefällten Zinkes, fanden wir:

Zn 0,672 Grm.

Dies giebt für das gleichzeitig mit dem Kupfer präcipitirte Zink 0,148 Grm., also 18%.

C. — Wir nahmen:

Zn 1,10 Grm.
Cu 1,10 „

Die in Oxyde verwandelten Metalle wurden in einer Flüssigkeit gelöst, welche bestand aus

Wasser 200 Grm.
Rauchender Chlorwasserstoffsäure 50 „

Nach dem beschriebenen Verfahren erhielten wir:

Zink, nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt 1,016 Grm. *)
Zink, gefällt durch Schwefelwasserstoff 0,084 „

*) In den Berechnungen ist das Aequivalent des Zinks 406 und das des Kupfers 395. Wir haben uns von der Richtigkeit dieser letzten Zahl

also 7,63% durch Schwefelwasserstoff gefälltes Zink. Bei diesem Versuche ergab die Bestimmung des Kupfers:

durch Kali gefälltes Kupferoxyd 1,39 Grm.

und wir erhielten durch Reduction des Kupferoxydes mit Wasserstoff:

Metallisches Kupfer 1,098 Grm.

Wir haben uns überzeugt, dass nach der Fällung des Kupfers die alkalische Flüssigkeit eine sehr bemerkliche Menge von Zink enthielt.

D. — Bei der Operation mit einem Gemenge aus:

Cu 1,00 Grm.
Zn 0,54 „

und durch Auflösen der Oxyde in einer Flüssigkeit, welche wie im vorhergehenden Versuche aus

Wasser 200 Grm.
Rauchender Chlorwasserstoffsäure 50 „

bestand, erhielten wir unter Anwendung von Schwefelwasserstoff:

Nicht gefälltes Zink 0,416 Grm.
Gefälltes Zink 0,124 „

demnach 22,90% durch Schwefelwasserstoff gefälltes Zink.

Die Bestimmung des Kupfers ergab:
durch Kali gefälltes Kupferoxyd 1,250 Grm.
durch Reduction des Oxydes mit Wasserstoff erhaltenes Kupfer 0,995 Grm.

E. — Durch dasselbe Verfahren und mit demselben Verhältniss von Wasser und Chlorwasserstoffsäure, erhielten wir aus einem Gemisch von

Cu 0,70 Grm.
Zn 1,20 „

durch Schwefelwasserstoff nicht gefälltes Zink 1,088 Grm.
durch dieses Reagens gefälltes Zink 0,112 „

also 9,30% gleichzeitig mit dem Kupfer durch Schwefelwasserstoff gefälltes Zink.

---

mehrmals überzeugt, indem wir bestimmte Mengen von sehr reinem metallischen Kupfer in Oxyd verwandelten, und daraus durch Wasserstoffgas *das metallische* Kupfer regenerirten.

Die Bestimmung des Kupfers ergab uns:

Kupferoxyd 0,870 Grm.

Kupfer durch Reduction des Oxydes mittelst Wasserstoff 0,692 Grm.

F. — Wir hatten ein Gemisch von

Cu 1,00 Grm.

Zn 1,04 „

Die beiden in Oxyde verwandelten Metalle wurden in einer Flüssigkeit gelöst, welche enthielt:

Wasser 125 Grm.

Rauchende Chlorwasserstoffsäure 125 „

Die Auflösung war demnach viel saurer als die gewöhnlich bei den Analysen angewandten Flüssigkeiten.

Der Schwefelwasserstoff fällte alles Kupfer, gleichzeitig aber eine gewisse Menge Zink; wir fanden

durch Schwefelwasserstoff nicht gefälltes Zink 0,920 Grm.

durch dieses Reagens gefälltes Zink 0,120 „

also 11,54% gleichzeitig mit dem Kupfer gefälltes Zink.

Diese Versuche scheinen uns ganz deutlich zu beweisen, dass der Schwefelwasserstoff nicht allein zur Trennung des Kupfers vom Zink angewandt werden kann. Wie sauer auch die Flüssigkeit, in die man Schwefelwasserstoff einleitet, sein mag, das Schwefelkupfer wird eine veränderliche, stets aber sehr beträchtliche Menge Zink mit niederreissen.

Ebenso folgt aus diesen Versuchen, dass, wenn man den durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlag in Königswasser löst, und das Kupfer als Kupferoxyd durch Kali aus einer vorher ammoniakalisch gemachten Flüssigkeit fällt, man für die Bestimmung des Kupfers sehr genaue Resultate erlangt.

Anwendung des Kali.

Nach diesen Versuchen wandten wir das Kali zur Trennung beider Metalle an. Diese Trennungsweise wurde übrigens von Vauquelin in einer Abhandlung über die Analyse des Messings (*Annales de Chimie 1. Serie XXXIII*) empfohlen.

Vauquelin empfiehlt das Messing in Salzsäure zu lösen, die Lösung in der Kälte und in einem verschlossenen Gefäss durch Kali zu fällen, die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure zu sättigen und das Zink durch kohlensaures Kali nieder zu schlagen.

Dieses Verfahren lieferte uns sehr gute Resultate; wir fanden es aber für vortheilhaft, das Kupferoxyd aus einer ammoniakalisch gemachten Flüssigkeit durch Kali zu fällen. Das erhaltne Kupferoxyd hält kein Zinkoxyd zurück, ebenso wenig enthält es Kali, während, wenn man eine nicht ammoniakalische Flüssigkeit anwendet, es fast unmöglich ist, dem Kupferoxyd selbst durch lang anhaltendes Waschen mit kochendem Wasser alles Kali zu entziehen.

Die Fällung des Kupferoxyds durch Kali in einer ammoniakalischen Flüssigkeit geschieht sehr gut bei einer Temperatur von 76 bis 80°; bei einer höhern Temperatur haftet Kupferoxyd so fest den Wänden des Gefässes an, dass man genöthigt ist es, wiederum in einer Säure zu lösen und von Neuem zu fällen.

Es ist nothwendig, nur verdünnte Flüssigkeiten und keinen zu grossen Ueberschuss von Kali anzuwenden. In concentrirten Flüssigkeiten oder bei einem Ueberschuss von Alkali erhält man ein Kupferoxyd, welche hartnäckig eine ansehnliche Menge Kali zurückhält.

Ausführung der Analyse. — Wir verfahren bei der Analyse einer Legirung von Kupfer und Zink auf folgende Weise:

Wir lösen die Legirung in Salpetersäure, verdünnen mit Wasser und sättigen die Säure mit Ammoniak; der ammoniakalischen Flüssigkeit fügen wir einen kleinen Ueberschuss von reinem Kali in Stücken hinzu, und erhitzen gelinde im Sandbade bis die Flüssigkeit vollständig entfärbt ist und nicht mehr nach Ammoniak riecht. Wir filtriren und waschen das Kupferoxyd mit kochendem Wasser aus.

Zu der alkalischen Flüssigkeit setzen wir Chlorwasserstoffsäure bis eine saure Reaction eintritt, alsdann fällen wir das Zink durch kohlensaures Natron. Vor dem Filtriren erhitzen wir 7 bis 8 Stunden im Sandbad, um die freie Kohlensäure zu verjagen. Der alsdann filtrirte Niederschlag wird mit kochendem Wasser ausgewaschen, getrocknet, vom Filter getrennt und geglüht.

Die beiden Metalle werden demnach als Oxyde bestimmt. Nach diesem Verfahren analysirten wir zwei Mischungen:

Cu	1,00 Grm.	0,70 Grm.
Zn	1,00 „	1,10 „

und wir erhielten:

Kupferoxyd	1,25 Grm.	0,870 Grm.
Zinkoxyd	1,260 „	1,350 „

entsprechend 1,008 Grm. und 1,08 Grm. Zink.

Das Kupferoxyd wurde durch Wasserstoffgas reducirt, und wir erhielten:

Metallisches Kupfer	0,997 Grm.	0,692 Grm.

Ist das Verhältniss des Zinks sehr gross, so wendet man zur leichteren Trennung zuerst Schwefelwasserstoff an, löst dann das gefällte Schwefelmetall nochmals in Königswasser, und fällt aus der ammoniakalisch gemachten Lösung das Kupfer durch Kali. Die Bestimmung des Kupfers ist dann sehr genau, die des Zinks etwas weniger genau, da es in zwei Theile getrennt wurde. Man könnte zwar die beiden Zink enthaltenden Flüssigkeiten vereinigen, nachdem aus der einen durch Wärme der Schwefelwasserstoff verjagt, und die andre angesäuert worden ist, um das Zink auf einmal zu fällen. Allein in einer so zusammengesetzten Flüssigkeit, die eine gewisse Menge eines Kalisalzes enthält, kann man nicht das Zink als Schwefelmetall zu fällen suchen. Die schnelle Oxydation, welches dieses Sulphür bei der Berührung der Luft erleidet, erlaubt nicht ein fortgesetztes Auswaschen, was doch zur vollständigen Entfernung alles Kalisalzes nöthig ist.

Man muss demnach das kohlensaure Natron anwenden und der Niederschlag wird in diesem Falle um so schwieriger auszuwaschen sein, je grösser seine Menge ist. Wir haben ziemlich befriedigende Resultate erhalten, wenn wir die Bestimmung des Zinks in zwei Theilen vornahmen.

So haben wir bei den oben erwähnten Versuchen D, E, F, wo wir folgende Mengen von Zink in Arbeit nahmen:

0,54 Grm. 1,20 Grm. 1,04 Grm.

einerseits erhalten:

0,416 Grm. 1,088 Grm. 0,920 Grm.

durch Schwefelwasserstoff nicht gefälltes Zink, welches aus der chlorwasserstoffsauren Lösung mit Schwefelammonium gefällt und dann als Oxyd gewogen wurde, ferner

0,117 Grm. 0,109 Grm. 0,115 Grm.

Zink, welches aus der angesäuerten Kaliflüssigkeit durch kohlensaures Natron gefällt und ebenfalls als Oxyd gewogen worden war.

Die Gesammtmenge des erhaltenen Zinks giebt in den drei Versuchen folgende Zahlen:

0,523 Grm. 1,197 Grm. 1,035 Grm.,

welche sich hinreichend den angewandten Mengen von Zink nähern.

Die so eben mitgetheilten Resultate scheinen uns ziemlich befriedigend den Beweis zu liefern, dass die Trennung des Zinks und des Kupfers recht gut gelingt bei Anwendung von Kali oder auch von Schwefelwasserstoff und Kali.

Schwefelwasserstoff allein angewendet, liefert stets sehr ungenaue Resultate.

Uebrigens veranlasst der Schwefelwasserstoff, als Trennungsmittel der Metalle in sauren Flüssigkeiten häufig ungenügende Resultate. So kann dieses Reagens nicht zur Scheidung des Bleis vom Zink angewandt werden; es giebt sogar noch ungenauere Resultate als bei der Trennung des Kupfers vom Zink. Der Grund davon ist sehr einfach: Das Kupfer lässt sich durch Schwefelwasserstoff in einer stark chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit fällen, während die Fällung des Bleis nur gut gelingt in einer verdünnten und wenig sauren Flüssigkeit; in diesem Falle wird sich aber fast die ganze Menge des Zinks gleichzeitig mit dem Blei niederschlagen. Wir hatten im Laboratorium der *École des Mines* mehrere Beispiele der vollständigen Fällung des Zinks bei den Analysen der Blende und bleiglanzhaltigen Mineralien, in denen über 50 p. C. Blende enthalten war.

Auch bei den Analysen der nickel- und kupferhaltigen Legirungen fällt Schwefelwasserstoff, wenn er zur Trennung der beiden Metalle angewendet wird, mit dem Kupfer stets noch eine beträchtliche Menge Nickel, wenn auch die chlorwasserstoffsaure Lösung der beiden Metalle stark sauer ist.

Wir werden jetzt nicht weitläufiger auf diesen Gegenstand eingehen, wir behalten uns aber vor, später die Resultate unserer Versuche mitzutheilen, die wir hinsichtlich der Anwendung des Schwefelwasserstoffes bei Analysen unternommen haben.

XL.

Ueber eine neue Quelle für die Darstellung der Caprinsäure und einige Bemerkungen über einige ihrer Salze.

Von

Thomas Henry Rowney.

(Vom Verfasser mitgetheilt.)

Die Caprinsäure wurde von Chevreul und Lerch in der Kuh- und Ziegenbutter gefunden und von Redtenbacher*) unter den bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Oelsäure entstehenden flüchtigen Säuren erhalten. Gerhardt**) und Cahours***) erhielten sie durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Rautenöl. Görgey****) fand sie endlich im Cocosnussöl. In allen diesen Fällen wurde die Caprinsäure stets in kleiner Quantität und mit anderen Säuren aus der Gruppe der flüchtigen Fettsäuren erhalten.

In der vorliegenden Abhandlung beabsichtige ich, in dem Fusel- oder Kornöl der schottischen Branntweinbrennereien eine neue Quelle für die Caprinsäure bekannt zu machen. Die Hauptbestandtheile des Kornöles sind Wasser, Alkohol und Amyloxydhydrat, deren Verhältnisse unter einander nach den verschiedenen Brennereien verschieden sind. Bisweilen ist das Oel in Wasser löslich; in diesem Falle besteht es aus Wasser und Alkohol, nebst einer kleinen Menge Amyloxydhydrat, gewöhnlich aber erscheint es als eine ölige Flüssigkeit, die auf dem Wasser schwimmt und sich darin nicht löst. Ausser den drei erwähnten Hauptbestandtheilen, sind in dem Fuselöl des Kornes andere Verbindungen in kleiner Menge angetroffen worden. Mulder fand Oenanthsäure†) und Kolbe Margarinsäure††). In dem

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 54.

**) Dies. Journ. XLV, 330.

***) Dies. Journ. LII, 48.

****) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXVI, 291.

†) Poggend. Annal. XLI, 581.

††) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLI, 35.

von mir untersuchten Oele habe ich Caprinsäure gefunden. Ich kann nicht mit Gewissheit angeben, in welcher Form diese Säure in dem Oel vorkommt, ich meine aber, dass sie wahrscheinlich darin mit Amyloxydhydrat verbunden enthalten ist.

Zur Darstellung der Caprinsäure wurde das Kornöl destillirt und das Destillat in mehreren Portionen aufgefangen. Die erste Portion bestand aus Wasser, Alkohol und Amyloxydhydrat, und es blieb in der Retorte ein dunkelgefärbter Rückstand. Dieser Rückstand war ölartig, von unangenehmem Geruche und in Wasser und kohlensaurem Kali unlöslich.

Beim Sieden mit einer concentrirten Aetzkalilösung löste es sich im Wasser auf. Während des Siedens entwickelt sich ein starker Geruch nach Amyloxydhydrat; letzteres wurde beim Auffangen in einer Vorlage auf dem mit übergehenden Wasser schwimmend gefunden. Durch zwei- bis dreitägige Digestion des Oeles mit concentrirter Kalilauge löst sich dasselbe auf. Auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure zu der abgekühlten alkalischen Lösung scheidet sich auf der Oberfläche eine dunkle ölige Flüssigkeit ab, welche filtrirt und mit kaltem Wasser gewaschen wurde. Um die Säure rein darzustellen, zog ich vor, sie in verdünntem Ammoniak zu lösen, Chlorbaryum zuzusetzen, den entstandenen Niederschlag in kaltem Wasser zu waschen und sodann in siedendem Wasser zu lösen. Aus der Lösung krystallisirt dann das Barytsalz heraus, das durch Umkrystallisiren gereinigt und dann durch kohlensaures Natron zersetzt wird. Aus der von dem kohlensauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit wird die Caprinsäure durch verdünnte Schwefelsäure fast farblos und in fester Form abgeschieden. Um die Caprinsäure vollkommen rein zu erhalten, wurde sie in Alkohol gelöst und zu der alkoholischen Lösung Wasser gesetzt; die Lösung trübt sich und nach einigen Stunden krystallisirt Caprinsäure vollkommen rein und farblos heraus.

Die so erhaltene Caprinsäure ist fest, weiss, krystallinisch, riecht schwach und schmilzt leicht zwischen den Fingern. Sie löst sich leicht in kaltem Aether und Alkohol und krystallisirt aus diesen Lösungen nicht heraus. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem und krystallisirt beim Erkalten in Schuppen wieder heraus. Sie löst sich ohne Zersetzung in siedender Salpetersäure und wird aus dieser Lösung

durch Wasser unverändert wieder abgeschieden. Wenn man zu der alkoholischen Lösung der Caprinsäure Wasser setzt, so erhält man sie in Form einer nadelförmig-krystallinischen Masse. Die Caprinsäure ist leichter als Wasser. Die krystallisirte Säure beginnt gegen 27° zu schmelzen; die Temperatur steigert sich aber bis 46°, bis alle Säure geschmolzen ist; die geschmolzene Säure ist etwas gefärbt, von schwachem Geruch, wird beim Abkühlen krystallinisch und erstarrt bei 27°. Die Analysen der im leeren Raume über Schwefelsäure getrockneten Säure führten zu der Formel $C_{20}H_{20}O_4$.

Caprinsaures Silberoxyd, durch Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu einer schwach ammoniakalischen Lösung von Caprinsäure erhalten, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Wasser; aus der Lösung setzt es sich beim Erkalten in nadelförmigen Krystallen ab. Es löst sich leicht in Ammoniak. Die Analyse führt zu der Formel $C_{20}H_{19}AgO_4$.

Caprinsaurer Baryt, durch Zusatz von Chlorbaryum zu einer ammoniakalischen Lösung von Caprinsäure erhalten, löst sich beim Sieden in Wasser und Alkohol und krystallisirt beim Erkalten in nadelförmigen oder prismatischen Krystallen. Die Analyse führte zu der Formel $C_{20}H_{19}BaO_4$.

Caprinsaurer Kalk und caprinsaure Talkerde. Diese Salze haben ähnliche Krystallform und ähnliche Eigenschaften wie das Barytsalz, sind aber in siedendem Alkohol und Wasser leichter löslich. Das *Kupfersalz* ist unlöslich im Wasser und in Alkohol, löslich aber in Ammoniak. Das *Bleisalz* ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol. Das *Natronsalz* löst sich aber leicht in kaltem Wasser und Alkohol und krystallisirt nicht aus diesen Lösungen. Beim Abdampfen der Lösung bis zur Trockne erhält man eine hornartige, an der Oberfläche zum Theil krystallinische Masse.

Caprinsaures Aethyloxyd auf die gewöhnliche Weise dargestellt, ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, von 0,862 spec. Gewicht. Es wurde in Alkohol gelöst und mit einer starken Ammoniaklösung versetzt. Nach wenigen Tagen entstand eine Trübung, die immer mehr zunahm, zuletzt erschienen Krystalle von *Capramid,* die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurden. Das so erhaltene Capramid ist farblos, krystallisirt in glänzenden Schuppen, die ge-

trocknet einen schönen Silberglanz zeigen, noch unter 100° schmelzen, in Wasser und Ammoniak unlöslich sind, sich aber leicht in kaltem Alkohol lösen. Die bei der Analyse gefundenen Zahlen entsprechen der Formel $C_{20}H_{21}NO_2$.

XLI.

Ueber Capronsäure und Oenanthylsäure.

Brazier und Gossleth haben (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXV. p. 250) Beiträge zur Geschichte der Capronsäure und Oenanthylsäure geliefert. Die zur Untersuchung nothwendige Capronsäure wurde nach den Methoden von Frankland und Kolbe*) durch Zersetzen des Cyanamyls mit Kali dargestellt. Die Verf. erhielten das Cyanamyl durch Destillation von 3 Th. amylschwefelsaurem Kali mit einem Theile Cyankalium. Das Destillat enthielt Wasser, Ammoniak, Fuselöl, Amylamin und Alkohol, während in der Retorte capronsaures Kali zurückblieb. Das hierbei sich bildende Amylamin entsteht in Folge einer Zersetzung des cyansauren und cyanursauren Amyloxydes, das bei der Bereitung des Cyanamyls aus cyansäurehaltigem Cyankalium sich bildet. Die Verfasser haben den Siedepunct des Amylamins bestimmt und ihn = 93° gefunden, ferner das Platindoppelsalz analysirt; die Resultate der Analyse führten zu der Formel $C_{10}H_{13}N,ClH,PtCl_2$, = Amylaminplatinchlorid. Die Lösung des in der Retorte zurückgebliebenen capronsauren Kalis wurde mit Schwefelsäure zersetzt, worauf sich die Capronsäure als eine ölartige, auf dem Wasser schwimmende Schicht trennte. Der Siedepunct des gereinigten Destillats war = 198°. Fehling fand für den Siedepunct der aus Cocosnussöl dargestellten Säure 202°.**) Ausser der Capronsäure fand sich in dem Destillat noch capronsaures Amyloxyd $C_{10}H_{11}O, C_{12}H_{11}O_3$;

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXIX. p. 418.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIII. p. 390.

es ist von bitterem Geschmack, unlöslich in Wasser, löslich in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether und siedet bei 211°.

Zur Darstellung des Ketons der Capronsäure benutzten die Verf. das Barytsalz, das in kleinen Portionen der trocknen Destillation unterworfen wurde. Das Destillat war ein Gemenge von mehreren Körpern. Die Capronsäure verhielt sich also analog der Buttersäure, Valeriansäure und Caprylsäure. Das Hauptproduct der Destillation bestand aus Capron $C_{11}H_{11}O$, dem jedenfalls eine kleine Menge Capral $C_{12}H_{12}O_2$ beigemengt war. Das Capron ist unlöslich in Wasser, das jedoch einen eigenthümlichen Geruch annimmt; es löst sich in Alkohol und Aether. Es ist farblos, an der Luft nimmt es eine braune Farbe an. Sein Siedepunct ist 165°; es ist leichter als Wasser. Es lässt sich also, wie aus dem Vorstehenden folgt, eine Phase der Einwirkung der Wärme auf den capronsauren Baryt durch die Gleichung:

$$C_{12}\begin{matrix}Ba\\H_{11}\end{matrix}\Big\}O_4 = C\begin{matrix}Ba\\O_3\end{matrix}\Big\} + C_{11}H_{11}O$$

ausdrücken. Nebenbei bildet sich aber eine grosse Menge eines permanenten Gases, dessen Hauptbestandtheil Propylen ist.

Nachdem nun das Capron entdeckt worden ist, haben wir folgende Reihe der Ketone

Essigsäure $C_4H_4O_4$; Aceton C_3H_3O Liebig u. Dumas
Propionsäure $C_6H_6O_4$; Propion C_5H_5O Fremy*)
Buttersäure $C_8H_8O_4$; Butyron C_7H_7O Chancel
Valeriansäure $C_{10}H_{10}O_4$; Valeron C_9H_9O Chancel
Capronsäure $C_{12}H_{12}O_4$; Capron $C_{11}H_{11}O$ Brazier u. Gossleth
Caprylsäure $C_{16}H_{16}O_4$; Caprylon $C_{15}H_{15}O$ Guckelberger
Margarins. $C_{34}H_{34}O_4$; Margaron $C_{33}H_{33}O$ Bussy.

Nach Chancel's Ansicht sind die Ketone Verbindungen von Aldehyd und Methylen und jedes der Ketone würde aus 2 Aeq. der Säure hervorgehen:

$$2CnHnO_4 = 2HO + (CnHnO_2 + Cn - 2Hn - 2) + 2CO_2.$$

Nach dieser Ansicht enthalten die Ketone 4 Volumina Dampf und ihre Formeln müssen daher verdoppelt werden. Die fol-

*) Vergl. Morley in d. Journ. LIII. p. 179. und Schwarz ibid. L. p. 374.

gende Tabelle enthält die Ketone, nach der Ansicht von Chancel über deren Constitution dargestellt:

		Siedepunct.
Aceton	$C_6H_6O_2 = C_4H_4O_2 + C_2H_2$	56°
Propion	$C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_6O_2 + C_4H_4$	84°
Butyron	$C_{14}H_{14}O_2 = C_8H_8O_2 + C_6H_6$	144°
Valeron	$C_{18}H_{18}O_2 = C_{10}H_{10}O_2 + C_8H_8$	—
Capron	$C_{22}H_{22}O_2 = C_{12}H_{12}O_2 + C_{10}H_{10}$	165°
Caprylon	$C_{30}H_{30}O_2 = C_{16}H_{16}O_2 + C_{14}H_{14}$	178°
Margaron	$C_{66}H_{66}O_2 = C_{34}H_{34}O_2 + C_{32}H_{32}$	—

Chancels Ansicht stützt sich hauptsächlich auf das Verhalten der Ketone gegen Oxydationsmittel; so liefert das Aceton bei der Behandlung mit Chromsäure ein Gemenge von Essigsäure und Ameisensäure, das Propion ein Gemenge von Essigsäure und Propionsäure. Ebenso wie Chancel beim Behandeln des Butyrons mit Salpetersäure Nitropropionsäure erhielt,*) stellten die Verf. aus dem Capron bei gleicher Behandlung Nitrovaleriansäure $C_{10}\left.\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}O_4$ dar, die durch Oxydation des Kohlenwasserstoffes $C_{10}H_{10}$ entstanden sein könne. Es bleibt aber nun noch zu ermitteln übrig, was aus dem Aldehyd $C_{12}H_{12}O_2$ geworden ist, ehe die Ansicht Chancels über die Constitution der Ketone angenommen werden kann. Was den Siedepunct des Caprons (165°) und Caprylons (178°) anbelangt, so stimmen sie nicht mit der Theorie Chancels überein, nach welcher diese Körper bei 232° und 320° sieden sollten. Die Verfasser haben die Absicht, die Nitrovaleriansäure gründlich zu untersuchen, da, wenn sich diese Säure der Nitrobenzoesäure ähnlich verhält, man durch dieselbe ein Mittel hat, Carbobutylsäure und Butylamin darzustellen**).

Bei der *Zersetzung der Capronsäure durch den galvanischen Strom* erhielten die Verfasser ausser andern Producten

---

*) *Journ. de Pharm.* XIII. p. 463.

**) Benzoesäure $C_{14}H_6O_4$ — Valeriansäure $C_{10}H_{10}O_4$

Nitrobenzoesäure $C_{14}\left.\begin{matrix}H_5\\NO_4\end{matrix}\right\}O_4$ — Nitrovaleriansäure $C_{10}\left.\begin{matrix}H_9\\NO_4\end{matrix}\right\}O_4$

Carbanilsäure $C_{14}\left.\begin{matrix}H_5\\NH_2\end{matrix}\right\}O_4$ — Carbobutylsäure $C_{10}\left.\begin{matrix}H_9\\NH_2\end{matrix}\right\}O_4$

Anilin $C_{12}H_7N$ — Butylamin (Petinin) $C_8H_{11}N$

eine bei 155° siedende Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften des von Frankland aus dem Jodamyl dargestellten Amyls $C_{10}H_{11}$ oder $C_{20}H_{22}$ besass.

Gelegentlich des Versuchs über die Capronsäure haben die Verf. auch die Oenanthylsäure in dieser Richtung untersucht. Die Säure war nach Tilley's Methode*) durch Oxydation von Ricinusöl mit verdünnter Salpetersäure dargestellt worden. Bei der Electrolyse der Oenanthylsäure erhielten die Verfasser Caproyl $C_{12}H_{13}$ oder $C_{24}H_{26}$, als eine ölartige, bei 202° siedende Flüssigkeit, die angenehm aromatisch riecht, sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst. Die Formel $C_{12}H_{13}$, nach denen es Methyl, Aethyl, Butyl, Amyl u. s. w. homolog ist, stellt das Radical des bis jetzt noch unbekannten Alkohols $C_{12}H_{14}O_2$ dar, der zur Capronsäure in demselben Verhältniss steht, wie der Weinalkohol zur Essigsäure.

XLII.

Ueber Styracin.

Das Styracin wurde bekanntlich aus dem flüssigen Storax von E. Simon**) isolirt und in Zimmtsäure und einen flüchtigen Körper zerlegt, welcher Styracon genannt und von Marchand analysirt wurde. Toel***) theilte später eine Untersuchung über das Styracin mit, bei dessen Analyse er Resultate erhielt, welche von denen Marchand's****) einigermaassen abweichen. Toel fand, dass der flüchtige, durch die Einwirkung von Kali auf Styracin, entstehende Körper, welchen er Styron nannte,

---

*) d. Journ. XLV. p. 308.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXI. p. 265.

***) ibid. LXX. p. 1.

****) d. Journ. XLVIII. p. 184. In dieser Abhandlung weist aber Marchand nach, dass die Verschiedenheit der Analysen von Toel und den seinigen nur eine scheinbare ist, was Herrn Wolff unbekannt geblieben scheint. D. Red.

krystallisirbar sei. Strecker gab endlich dem Styron eine andre Formel*) und machte darauf aufmerksam, dass dieser Körper zu der Zimmtsäure in derselben Beziehung stehe, wie der Weinalkohol zur Essigsäure, dass das Styron mithin der Alkohol der Zimmtsäure sei. J. Wolff hat nun (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXV. p. 298) neue Versuche angestellt, und es ist ihm gelungen, die Ansicht zu bestätigen, dass das Styron einen neuen Alkohol darstelle.

Zur Darstellung des Styrons destillirte Wolff Styracin mit Kalilauge von 1,20 spec. Gew. Bei Anwendung von verdünnter Kalilauge geht nur Wasser über, bis die gehörige Concentration erreicht ist. Eine concentrirte Kalilauge scheint das Styron schon im Augenblick des Entstehens in Zimmtsäure umzuwandeln. Das Styron lässt sich ferner durch Behandeln des Styracins mit einer alkoholischen Kalilösung darstellen. Es krystallisirt eine grosse Menge zimmtsaures Kali heraus, beim Vermischen der Lösung scheidet sich Styron und etwa vorhandenes Styracin aus, welche durch Destillation getrennt werden können. Das Styron scheidet sich aus dem milchigen Destillat in kleinen ölartigen Tropfen aus. Der Verf. zog es aber vor, das ganze Destillat mit Aether zu schütteln und den vom Wasser aufgelösten Aether mittelst Kochsalz auszuscheiden; durch Verdunsten an einem warmen Orte trennt man es vom Aether und durch Destillation über Chlorcalcium vom Wasser. Nach einiger Zeit gesteht die ganze Flüssigkeit zu einer harten krystallinischen Masse, die schon bei Wärme der Hand schmilzt und bei 250° siedet. Das Styron existirt also, ebenso wie das Styracin in zwei Modificationen. Die flüssige Modification wird bei —10° nicht fest.

Die Analyse des Styron bestätigte die von Strecker aufgestellte Formel $C_{18}H_{10}O_2$. Der entscheidende Beweis, dass das Styron der Alkohol der Zimmtsäure ist, liegt in der leichten Umwandlung des Styrons in Zimmtsäure. Wenn man Styron mit Kalilauge kocht, so färbt sich ersteres gelb, roth, später, wenn der Rückstand fast zu Kalihydrat geworden ist, dunkelbraun, wobei viel Styron unzersetzt übergeht. Der Rückstand

*) *Ann. d. Chem. u. Pharm. LXX. p. 10.*

in der Retorte löst sich in Wasser und giebt mit Säuren einen weissen Niederschlag, der sich in Alkohol und Aether löst und daraus beim Verdunsten eine zähflüssige, ölartige Masse hinterlässt, die auf keine Weise krystallisirt erhalten werden kann und als Zersetzungsproduct der Zimmtsäure betrachtet werden muss. Erhitzt man ein Gemenge von Bleisuperoxyd, Styron und concentrirter Kalilauge, so wird die Masse fest, schmilzt bei weiterem Erhitzen, das Superoxyd wird zu Oxyd oder sogar zu Metall reducirt und man erhält als Destillat Bittermandelöl. Der alkalische Rückstand enthält Zimmtsäure in reichlicher Menge; sie wurde daraus abgeschieden und analysirt. Die Resultate der Analyse führten zu der Formel $C_{18}H_8O_4$. Salpetersäure giebt bei ihrer Einwirkung auf Styron, Bittermandelöl und Nitrozimmtsäure. Durch Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, oder besser direct mit Chromsäure erhält man ebenfalls Zimmtsäure. Daraus folgt, dass das Styron durch Aufnehmen von 4 Aeq. Sauerstoff in Zimmtsäure übergeht:

$$\underbrace{C_{18}H_{10}O_2}_{\text{Styron.}} + 4 = \underbrace{C_{18}H_8O_4}_{\text{Zimmtsäure.}} + 2HO$$

Mit Schwefelsäure geht das Styron eine gepaarte Verbindung ein.

XLIII.

Ueber die Verbindungen der kohlensauren Metalloxyde mit den kohlensauren Alkalien.

Von

M. Sainte-Claire Deville.

(*Annal. de Chim. et de Phys. XXXIII, p. 75.*)

Erster Theil.

In den Erfahrungswissenschaften ist es bemerkenswerth, dass die Stoffe, deren man sich täglich als Mittel zu Darstellungen und Nachforschungen bedient, nicht immer mit solcher

Sorgfalt und Genauigkeit studirt worden sind, dass nichts Wichtiges mehr über ihre Geschichte, selbst vom allgemeinen Standpuncte aus, zu sagen übrig bliebe. Ich war entfernt zu glauben, dass diese schon oft wiederholte Behauptung bei der Frage, welche ich in dieser Arbeit lösen will, wahr sein könnte. Denn wie oft hat nicht die Einwirkung der kohlensauren Alkalien auf Metallösungen den Chemikern Gelegenheit zu interessanten Beobachtungen gegeben, die wegen des häufigen Gebrauchs dieser Reagentien in der theoretischen und angewandten Chemie von Wichtigkeit sind. Zieht man in dieser Hinsicht die Jahrbücher der Wissenschaft zu Rathe, so findet man dennoch nur zerstreute Kapitel, specielle Studien, die am häufigsten nur zur vollständigen Aufklärung der Puncte, welche besonders den Autor beschäftigte, angestellt wurden, die aber nicht so eingeleitet worden waren, dass das allgemeine Problem selbst, welches ich mir gestellt habe, gelöst worden wäre.

Ich werde mehrmals Arbeiten citiren, in denen die von mir behandelten Gegenstände mit vollkommener Genauigkeit behandelt worden sind: so die Arbeit von Ebelmen „über die Uranverbindungen," von Favre „über die Verbindung des kohlensauren Ammoniaks mit den Carbonaten der Magnesia, des Zinks und des Kupfers." Aber ich muss bemerken, dass sich in den verbreitetsten chemischen Werken, zahlreiche Irrthümer finden, die sich durch ihre häufige Wiederholung Glauben verschafft haben.

Diese Arbeit ist ganz experimentell; sie ist keine Zusammenstellung von theoretischen Ansichten über die Zusammensetzung und Constitution der kohlensauren Doppelsalze. Sie können auf verschiedene Weise formulirt werden, und die Beweise, welche Regnault aus dieser Art von Verbindungen zur Bestimmung des Aequivalents des Kohlenstoffs hergenommen hat, können sehr bekräftigt werden durch die neuen Thatsachen, welche ich hier mittheile. Aber ich wiederhole es, ich werde mich auf die Auseinandersetzung der Resultate beschränken, welche mir die genaue Untersuchung und Analyse neuer Substanzen geliefert hat, die oft nur mühsam in ziemlich langer Zeit dargestellt werden konnten.

Ich werde, so oft sich die Gelegenheit darbieten wird, auf *die Anwendungen* hinweisen, welche von meinen Versuchen ge-

macht werden können; denn sie beziehen sich auf die Operationen der analytischen Chemie, wo die kohlensauren Alkalien als Fällungsmittel für die Metalloxyde gebraucht werden. Diese Niederschläge sind häufiger als man glaubt, mehrfach zusammengesetzte, wenn auch ephemere Verbindungen, deren Character aber sich besonders durch die Schwierigkeit offenbart, welche der vollständigen Trennung der alkalischen Körper durch Auswaschen hindernd in den Weg tritt.

Der Einfluss der doppeltkohlensauren Alkalien bedingt häufig eine Vereinigung der Kohlensäure und der metallischen Oxyde in Verhältnissen, welchen wir bei den künstlichen Carbonaten nicht häufig begegnen, welche uns indessen die Natur häufig darbietet. Die Bedingungen, unter denen ich arbeitete, unterscheiden sich nicht immer wesentlich von denen, welchen die metallischen Stoffe im Innern der Erde, umgeben von alkalischen Gewässern, ausgesetzt sind.

De Senarmont zeigte, wie weit man zur Erklärung mineralogischer Thatsachen die Versuche der synthetischen Chemie benutzen könnte. In dieser Hinsicht können die von mir studirten Fragen noch einige Wichtigkeit erlangen.

Ich glaube, man wird durch Verfahrungsweisen, die sich wenig von den meinigen unterscheiden, dahin gelangen, das Kupfercarbonat von *Chessy* zu erzeugen.

Ich werde in dieser Arbeit meine Darstellungsweise und das Verfahren der Analyse der Carbonate, die Geschichte der Doppelverbindungen der alkalischen und endlich der ammoniakalischen Carbonate auseinander setzen.

Die Carbonate des Kali und des Natron wirken im Allgemeinen nicht auf gleiche Weise auf die metallischen Lösungen ein. Dieser Unterschied, welcher hinsichtlich der Form und der Zusammensetzung der sonst unter gleichen Umständen gebildeten Substanzen hervortritt, characterisirt ganz besonders die Reihe von Salzen, mit welcher ich mich beschäftigen werde. In keinem Falle unterscheiden sich das Natron und das Kali, deren Analogien sonst so innig sind, auf vollständigere Weise, als wenn sie den Bedingungen ausgesetzt sind, welche zur Bildung derselben kohlensauren metallischen Doppelsalze erfordert werden. Wir werden etwas später sehen, in welche Irrthümer die Chemiker, welche sich bereits mit den hier abzuhandelnden

Fragen beschäftigt haben, durch die gewöhnliche Aehnlichkeit der correspondirenden zusammengesetzten Verbindungen dieser Alkalien verfallen sind. Diese anomale Thatsache habe ich mir theilweise durch die verschiedene Löslichkeit der Carbonate des Kalis und des Natrons zu erklären gesucht. Man wird derselben Meinung sein, wenn man die allgemeinen Darstellungsweisen, deren ich mich bedient habe, und die Haupteigenschaften der Doppelsalze kennen wird.

Giesst man die Auflösung eines kohlensauren Alkali in eine Metalllösung, so entsteht unter diesen Umständen eine Verbindung, welche eine äusserst geringe Menge Kohlensäure enthält, und nur Spuren von kohlensaurem Alkali einschliesst. Nicht so ist es, wenn man die Metalllösung in die alkalische Flüssigkeit giesst. Am häufigsten und bisweilen selbst, wenn man glauben sollte, die Flüssigkeit müsse von Kohlensäure gesättigt sein, entwickelt sich kein Gas, und es kommen eigenthümliche Erscheinungen vor, welche je nach dem Sättigungsgrade des angewandten kohlensauren Alkalis mit Kohlensäure variiren.

Ich habe mich selten der neutralen kohlensauren Salze bedient. Im Allgemeinen gaben diese nur erst nach sehr langer Zeit Doppelverbindungen, die sich nicht merklich von denen unterscheiden, welche man schneller durch Anwendung des Sesquicarbonats erzeugt. Oft wirkt selbst das neutrale Carbonat gar nicht auf den Niederschlag des gebildeten Hydrocarbonats.

Die Sesquicarbonate des Natrons und des Kalis werden erhalten, wenn man eine concentrirte Lösung des Bicarbonates mit einem Ueberschuss des Bicarbonates einige Zeit kochen lässt. Um sie rein zu haben, genügt es, sich der käuflichen Bicarbonate zu bedienen, welche man mit dem Zwei- oder Dreifachen ihres Gewichts Wasser wäscht.

Die Bicarbonate müssen in einer möglichst concentrirten Lösung angewandt werden.

Um ein Doppelcarbonat zu erhalten genügt es, die alkalische Lösung in ein grosses Präcipitirgefäss zu bringen und die Metalllösung durch eine Trichterröhre langsam hinzuzugiessen, Während die Mischung bewirkt wird, muss man dem Gefässe eine sehr schnelle drehende Bewegung geben. Gewöhnlich löst sich ein Theil des Niederschlages wieder auf; aber man hört *mit dem Zugiessen* der Metalllösung erst auf, wenn das flockige

metallische Carbonat ohngefähr den sechsten Theil der Höhe der Flüssigkeit einnimmt.

Man beobachtet, dass gewöhnlich, selbst bei Anwendung von Bicarbonaten, durch Umrühren jede Entwicklung von Kohlensäure verschwindet. Nach einigen Tagen füllt sich der flockige Niederschlag mit Krystallen, welche so zu sagen die sie umgebende amorphe Masse absorbiren, so dass sich das Ganze in eine krystallisirte Masse verwandelt, deren Farben und Formen oft sehr schön sind.

Die beste Weise, die eben angeführte Methode in Ausführung zu bringen, besteht darin, sie zuerst bei Substanzen anzuwenden, deren Carbonate leicht darstellbar sind. Am einfachsten und schnellsten erhält man durch Behandlung des doppeltkohlensauren Kalis mit salpetersaurem Nickeloxydul eine reichliche Krystallisation eines sehr schönen Doppelcarbonates. Dies würde mit doppeltkohlensaurem Natron nicht gelingen.

Diese Beobachtung erklärt sich ohne Zweifel durch die schwache Löslichkeit des doppeltkohlensauren Natrons. Denn es schien mir, dass die metallischen Doppelcarbonate, die sich unter dem Einfluss des Wassers zersetzen, mit um so grösserer Leichtigkeit sich erzeugen, je concentrirter ihre Auflösungen sind. Ebenso muss man sich sehr löslicher Metallsalze bedienen, welche in der möglichst geringsten Menge Wassers gelöst werden.

Man muss sich hüten, die Doppelcarbonate, welche sich alle mit Schnelligkeit bei Berührung mit Wasser zersetzen, lange auszuwaschen. Die beste Reinigungsmethode, welche man bei ihnen anwenden kann, besteht darin, sie mit oft erneuertem Filtrirpapier oder mit einer verglühten Porcellanplatte in Berührung zu bringen, wodurch sie leicht von aller den Krystallen anhängenden Flüssigkeit befreit werden.

Die bei meinen Analysen erhaltenen Zahlen beweisen mir, dass diese beiden Reinigungsmethoden viel vollkommener sind, als man es wohl von vorn herein glauben könnte.

Nachdem die Mischung der Metallsalze mit den kohlensauren Alkalien vollendet ist, so ist am häufigsten die Flüssigkeit sehr stark gefärbt und hält das Metalloxyd in einem noch ungenügend bestimmten Verbindungszustande in Lösung, welches

sich später, mit Kohlensäure und kohlensaurem Alkali verbunden, niederschlägt.

Ist die Reaction beendet, so entfärbt sich am öftersten die Flüssigkeit gänzlich. Sollte man annehmen, dass die kohlensaure Doppelverbindung in der Flüssigkeit unlöslich ist, in welcher sie sich allmählich gebildet hat, und aus der sie sich ausscheidet, je nachdem sie darin erzeugt wird? Ich weiss nicht, ob diese Antwort genügend ist; aber es war nützlich, die Frage zu stellen, welche vielleicht eine andre Lösung erhalten könnte. Man wird diess besser verstehen, wenn man bedenkt, dass eine Auflösung von Kupfer in einem kohlensauren Alkali durch die Gegenwart einer kleinen Menge des Metalls eine blaue Farbe annimmt, dass es unmöglich ist, eine gleiche färbende Kraft einigen sich darin bildenden.Krystallen zuzuschreiben, und dass nach deren Absetzen alle blaue Färbung verschwindet. Dies bemerkt man auf eine sehr deutliche Weise bei der Bereitung des Carbonates von Kupfer und Natron.

Man kann noch hinzufügen, dass überschüssige Kohlensäure das Doppelsalz in Auflösung behält, welches sich abscheidet, je nachdem das Gas durch blosse Diffusion verschwindet. In einigen Fällen, beim Nickel, bei der Magnesia vorzüglich, ist diese Erscheinung sehr deutlich; denn jede Krystallgruppe wird von einer Gasblase begleitet. Dies erklärt nicht die Intensität der Farben, welche in den Auflösungen der kohlensauren Alkalien bei Berührung mit Metallsalzen hervortritt.

Methode der Analyse.

Die Untersuchungen, deren Resultate ich hier vorlege, haben die Analyse einer sehr grossen Menge von Körpern nothwendig gemacht, in denen ich das Wasser, die Kohlensäure, ein Alkali und Metalloxyde zu bestimmen hatte. Ich konnte eine Methode anwenden, welche mir gestattete, alle diese Elemente mit grosser Genauigkeit zu bestimmen, ohne dass sie eine beträchtliche Zeit erforderten.

Meine Apparate werden vielleicht in ähnlichen Fällen dienen können, ich halte es daher für nützlich, sie ausführlicher zu beschreiben. Alle die kohlensauren Doppelverbindungen, welche ich untersucht habe, zersetzen sich gänzlich bei der Hitze der Weingeistlampe in Wasser, Kohlensäure, Metalloxyd

und ein alkalisches, ammoniakalisches Carbonat. Ich werde weiter unten den Fall, wo das Ammoniak bestimmt werden muss, behandeln.

Das Glühen der Substanz geschieht in einer weiten Glasröhre, an welche eine engere Röhre angeschmolzen ist. Das Ganze wird zugleich mit einem Platinnachen gewogen, in welchen man das Doppelcarbonat bringt, dessen Menge durch nochmaliges Wägen gefunden wird.

Das weitere Ende der Röhre verbindet man, wie bei der Elementaranalyse, zuerst mit einem Chlorcalciumrohr, dann mit einem Liebig'schen Kaliapparat, und mit zwei Uförmigen, mit geschmolzenem Kali angefüllten Röhren; diese stehen mit einem Aspirator in Verbindung, dessen Ausflussrohr 60 bis 70 Centimeter lang ist. Die der weiteren Röhre angeschmolzene engere Röhre ist durch Coutchouk mit einer Tförmigen Röhre verbunden, welche an ihren drei Enden je einen Hahn trägt, durch welchen man, je nach dem Bedürfniss, Luft, Stickstoff oder Wasserstoff eintreten lassen kann, ohne dass man nöthig hat, irgend einen Theil des Apparates auseinander zu nehmen, und ohne dass die geringste Menge Luft in den Apparat eindringen kann. Man begreift, dass letztere Bedingung unumgänglich nothwendig ist bei der Analyse von Salzen, deren Oxyde für sich oder in Verbindung mit alkalischen Carbonaten, wie die Oxyde des Kobalts, Nickels, des Chroms, veränderlich sind. In diesem Falle wird man durch den einen Hahn Luft eintreten lassen, welche getrocknet, von Kohlensäure befreit und ihres Sauerstoffs durch Leiten über glühendes metallisches Kupfer beraubt ist. Der Aspirator bewirkt das Strömen des Gases durch den Apparat. Durch den andern Hahn der Tförmigen Röhre leitet man, wenn es nöthig ist, Wasserstoff. Dieses wird aus einer Woulf'schen Flasche entwickelt, durch deren eine Oeffnung eine Trichterröhre zum Einfliessen der Säure geht, die an ihrem Ende aufwärts gekrümmt und in eine Capillar-Röhre ausgezogen ist, damit beim Schliessen des zum Apparate führenden Hahnes nicht alles Gas entweichen kann, sondern dass die in der Trichterröhre befindliche Säure nur in die Höhe gehoben wird und den Wasserstoff nur blasenweise entweichen lässt. Sollte hingegen eine Verminderung des Drucks, bei dem in den Apparat einströmenden Wasserstoffgas eintreten, so werden es-

nige Tropfen der in der Trichterröhre befindlichen Chlorwasserstoffsäure in den Entwicklungsapparat nachfliessen, und so von Neuem hinreichendes Gas entwickeln, um den Ueberschuss des Druckes wieder herzustellen. Auf diese Weise wird der Apparat aufs Vollkommenste von Luft gereinigt werden und zu einer langen Reihe von Versuchen dienen können. Es ist aber noch zu bemerken, dass der Wasserstoff erst dann durch den Hahn in den Apparat einströmen kann, nachdem er durch in einem Liebig'schen Kugelapparat enthaltene Kalilauge, und durch zwei mit geschmolzenem Kali gefüllte Trockenröhren geleitet worden ist.

Um die Analyse auszuführen, wägt man vorher die zur Aufnahme des Wassers und der Kohlensäure aus der zu analysirenden Substanz bestimmten Apparate, und fügt sie dann nach der eben beschriebenen Ordnung an einander. Durch Oeffnen des Hahnes am Aspirator vermindert man den Druck. Wenn der Apparat gut schliesst, so wird beim Oeffnen des am Aspirator befindlichen Hahnes, das Wasser bald gänzlich aufhören zu fliessen. Man erhitzt alsdann die weite Glasröhre und den in ihr befindlichen Nachen über einer Weingeistlampe, so dass die Operation möglichst langsam von Statten geht. Wenn die Entwicklung nachlässt, so öffnet man die Hähne, durch welche getrocknete Luft oder Stickstoff eintreten kann. Sind drei Viertel oder ein Liter Gas durch den Apparat gegangen, so schliesst man den Hahn des Aspirators, und lässt allmählich das Gleichgewicht zwischen den in dem Apparat enthaltenen Gasen und der äussern Luft wieder herstellen. Man schliesst alsdann die zum Apparate führenden Gashähne, entfernt den Aspirator und wägt die einzelnen Theile des Apparates.

Man bestimmt so das Wasser und die Kohlensäure, welche die Wärme entwickeln kann. Es bleibt im Nachen eine Mischung alkalischen Carbonats und Metalloxydes zurück. Werden die verschiedenen erhaltenen Zahlen summirt, so erhält man das Gewicht der angewandten Menge bis nahe auf 1 oder 2 Milligrammen.

Nach diesen Wägungen stellt man den Apparat wieder zusammen, erhitzt die den Nachen enthaltende Röhre über der Weingeistlampe und öffnet den Hahn der Tförmigen Röhre, aus *welchem* Wasserstoff strömen kann. Das Metalloxyd wird, wenn

es reducirbar ist, desoxydirt. Nach beendigter Operation und nach dem Erkalten der Röhre verhindert man den Zutritt des Wasserstoffs und lässt dafür Luft oder Stickstoff einströmen. Der Sauerstoffverlust des reducirten Metalloxydes wird bestimmt. Dadurch lässt sich das Verhältniss des in der Mischung enthaltenen Metalloxydes und des alkalischen Carbonates bestimmen.

Ich habe nicht nöthig zu erwähnen, dass die Röhren gefüllt mit Stickstoff vor und nach der Zersetzung gewogen werden müssen, wenn die Zersetzung in einem sauerstofffreien Gas bewirkt werden muss.

Ich habe niemals die Zahlen als entscheidend angesehen, welche sich auf die Menge der alkalischen Carbonate und der Metalloxyde beziehen, und die durch den Verlust von Sauerstoff bestimmt wurden, welchen die letzteren unterm Einfluss von Wasserstoff erlitten. Ebenso müssen die nach obiger Methode, die in den meisten Fällen sehr genau ist, erhaltenen Zahlen durch eine directe Bestimmung controlirt werden. Man nimmt das zurückgebliebene Gemisch von Metall oder Metalloxyd, bringt es auf ein Filter und wäscht es mit einer reichlichen Menge Wasser. Die filtrirte und mit Chlorwasserstoff angesäuerte Flüssigkeit wird im Sandbad langsam verdampft und gelind erhitzt. Aus dem erhaltenen Alkalichlorür berechnet man das entsprechende Carbonat. Das Metalloxyd oder das durch Salpetersäure oxydirte Metall, wird stets als Oxyd gewogen, mit Ausnahme des Kobalts.

Diese letzten Bestätigungen, die ich niemals vernachlässigt habe, sind indessen nur dann von Nutzen, wenn das Salz zur Base Kobalt hat, welches den Sauerstoff so begierig anzieht, dass es Spuren dieses Gases, welche dem Kupfer entgingen, oder im Apparate zurückblieben, absorbirt. Auch findet man stets in diesem Falle, nach der Zersetzung durch Wärme, eine grössere Summe von Elementen als das Gewicht der angewandten Menge angiebt.

Die Analyse wird auf dieselbe Weise ausgeführt, wenn man ein ammoniakalisches Carbonat hat; nur bringt man an die Stelle der zur Wasserbestimmung dienenden Chlorcalciumröhre einen kleinen Apparat, welcher aus zwei Systemen von Röhren besteht, die durch Caoutchouk mit einander verbunden und zusammen gewogen werden können. Das eine enthält 10 CC.

titrirte Schwefelsäure, das andre mit Schwefelsäure angefeuchtete Bimsteinstücken. Beim Wägen wird dieser Apparat verschlossen. Es ist klar, dass hierdurch das Wasser und das Ammoniak zurückgehalten werden, während die Kohlensäure hindurch geht. Nach dem Versuche bestimmt man mittelst Zuckerbaryt, nach dem Verfahren von Peligot, die Menge des Ammoniaks, welche in der Schwefelsäure zurückgeblieben ist, und man wird so bei einer Operation, welche höchstens eine Stunde dauert, alle Elemente eines hydratischen Ammoniak- und Metalloxydcarbonates haben.

Es ist nöthig, die schwefelsaure Flüssigkeit mittelst einer Kohle zu erhitzen, während man den Apparat reinigt. Man kann sogar die Flüssigkeit bis zum Kochen erhitzen. Würde daher irgend eine Spur eines ammoniakalischen Carbonates sich über dem Niveau der Säure condensirt haben, was indessen niemals vorkommt, so würde sie unfehlbar aufgenommen werden.

Endlich habe ich mich auch der von Schloesing veröffentlichten Methode bedient. Diese Methode ist gewiss eben so sinnreich wie genau. Aber der Apparat musste, um bei meinen Untersuchungen anwendbar zu sein, verändert werden.

Auf den Boden eines Krystallisirgefässes kitte ich einen kurzen Holzcylinder, auf welchem mittelst erweichten Wachses eine flache Schale befestigt ist, die 10 C. C. titrirte Schwefelsäure enthält. Ueber derselben befindet sich auf einen Triangel gesetzt, eine andere Schale, welche die zu analysirende ammoniakalische Substanz aufnimmt, die vorläufig mit einer Säure befeuchtet ist, um alle Kohlensäure zu verjagen. Auf den Boden des Krystallisirgefässes bringt man Quecksilber, und über dieses eine Glasglocke, welche am oberen Theile durchbohrt, und mit einem Kork verschlossen ist, durch den eine mit einem Hahn verschliessbare, concentrirte Kalilauge enthaltende Pipette und eine rechtwinklig gebogene Röhre geht, die ebenfalls an ihrem Ende durch einen Hahn verschlossen werden kann. Saugt man durch die letztre Röhre Luft aus dem Apparat und schliesst dann den Hahn, so wird das Quecksilber in dem Innern der Glocke etwas über das Niveau des ausserhalb befindlichen gehoben werden, was bewirkt, dass beim nachherigen *Oeffnen* des Hahnes der Pipette Kalilauge aus derselben

in die darunter befindliche Schale fliesst, welche die zu analysirende Substanz enthält. Dadurch wird das Ammoniak ausgetrieben, welches nach acht und vierzig Stunden vollkommen durch die freie Schwefelsäure absorbirt wird, die in der unteren Schale enthalten ist. Wenn sehr empfindliches rothes Lakmuspapier in das Innere der Glocke gebracht, und, nachdem es gebläut ist, wieder roth wird, so kann man gewiss sein, dass alles Ammoniak absorbirt worden ist. Es bleibt nur noch übrig durch Zuckerkalk die Menge des Alkali zu bestimmen, welche die titrirte Schwefelsäure gebunden hat.

Ich beginne die Aufführung meiner Resultate mit den Verbindungen, welche die Carbonate des Natrons und des Kali's mit den ein Aequivalent Sauerstoff enthaltenden Metalloxyden bilden können.

Magnesia.

1. ***Doppelt kohlensaures Kali-Magnesia.*** — Berzelius beschreibt ein kohlensaures Magnesia-Kali, das man erhält, wenn man Chlormagnesium mit einem Ueberschuss von doppelt-kohlensaurem Kali digeriren lässt.

Ich habe seinen Versuch mit der grössten Sorgfalt wiederholt, weil das so erzeugte Doppelsalz eine Zusammensetzung giebt, die es mit einigen anderen, unter denselben Umständen durch Metallsäuren gebildeten, Substanzen, theilt. Die Mischung veranlasst keinen Niederschlag, keine Gasentwickelung: aber nach Verlauf von einigen Stunden erscheinen Kohlensäurebläschen an den Wänden des Gefässes, wo sich zu gleicher Zeit Gruppen von Krystallen absetzen, deren Menge sich verhältnissmässig mit der Entwickelung der Kohlensäure vermehrt. Diese Erscheinung endigt mit der gänzlichen Austreibung des Gases.

Unterm Mikroskop sieht man diese Gruppen zusammengesetzt aus kleinen, sehr schiefen, rhombischen Prismen.

Erhitzt verlieren sie Wasser und Kohlensäure und verwandeln sich in ein Gemisch oder vielmehr in eine Verbindung von neutraler kohlensaurer Kali-Magnesia, zu gleichen Aequivalenten. Die Verbindung schmilzt leicht bei einer niedrigen Temperatur, und wird vollkommen fest, wenn die Magnesia alle ihre Koh-

lensäure verloren hat. Diese Eigenschaft genügt, um eine Verbindung zu charakterisiren, welche die Formel hat:

$$KOCO_2, MgOCO_2.$$

Folgendes sind die Resultate, welche mir die Analyse des krystallisirten Körpers ergeben hat; sie bestätigen vollkommen die von Berzelius:

		Gefunden.		Berechnet.
Wasser	384,2	31,6	9 HO	31,5
Kohlensäure	310,3	25,5	3 CO_2	25,6
Magnesia	188,0	15,5	2 MgO	16,0
Kohlensaures Kali	344,7	27,4	KO, CO_2	26,9
	1217,2	100,0		100,0

Diese Zahlen führen zur Formel:

$$KO2CO_2, 2(MgOCO_2), 9HO.$$

In der vorhergehenden Analyse ist das Milligramm als Einheit genommen, und der Verlust, welcher in der Berechnung nicht beachtet wurde, war 2,7 Milligramm.

2. *Kohlensaures Magnesia-Kali.* — Man erhält nicht dasselbe Salz, wenn man bei der Bereitung das doppelt kohlensaure Kali durch das anderthalbfach kohlensaure ersetzt. In diesem Falle erhält man nicht stets ein gleichartiges Product, da sich eine gewisse Menge des vorigen Doppelcarbonates mit einer neuen Substanz mengt. Es ist besser, weisse Magnesia oder kohlensaures Magnesiahydrat mit doppelt kohlensaurem Kali 12 bis 15 Stunden bei 60 bis 70° zu digeriren. Das einfache Carbonat verwandelt sich bald in eine krystallinische Masse, welche aus kleinen, graden rhombischen Prismen besteht, von denen zwei verticale Kanten so abgestumpft sind, dass die Basis unregelmässig sechseckig wird.

Kaltes Wasser verändert diese Substanz mit sehr grosser Schnelligkeit. Wenn man sie erhitzt, verliert sie all ihr Wasser, die Kohlensäure entweicht aber nur, nachdem sie vollständig in Fluss gekommen ist; worauf sie das wasserfreie Doppelcarbonat darstellt, von dem ich oben gesprochen habe.

Folgendes ist das Resultat der Analyse:

	I.	II.	III.
Wasser	394,7	343,3	—
Kohlensäure	234,7	—	191,4
Magnesia	230,4	139,5	192,0
Kohlensaures Kali	750,8	—	—
	1610,6		

oder:

	I.	II.	III.
Wasser	24,5	24,6	—
Kohlensäure	14,6	—	14,3
Magnesia	14,3	13,8	14,4
Kohlensaures Kali	46,6	—	—
	100,0		

In der ersten Analyse ist ein Ueberschuss von 1,2 Milligr., welcher nicht in Rechnung gebracht worden ist. Diese Zahlen führen zur Formel:

4HO	24,4
CO_2	14,8
MgO	14,0
$KOCO_2$	46,8
	100,0

oder:

$$MgOCO_2, KOCO_2, 4HO.$$

Wir werden später bei andern Doppelcarbonaten von Kali und Metallen, folgende allgemeine Formeln aufstellen können:

Bicarbonate: $KO, 2CO_2, 2ROCO_2, 9HO$;
$KO, CO_2, ROCO_2, 4HO$.

Wegen dieses Umstandes lenke ich die Aufmerksamkeit auf die vorhergehenden Formeln der Magnesia-Verbindungen.

3. *Wasserhaltige neutrale kohlensaure Magnesia.* — Berzelius hat die Einwirkung des doppelt kohlensauren Natron auf die Magnesiasalze untersucht. Er giebt an, eine analoge Verbindung erhalten zu haben, als die obige unter dem Namen des doppelt kohlensauren Magnesia-Kali beschriebene. Es ist wahrscheinlich, dass er von dem Natrondoppelsalze keine Analyse gemacht hat. Denn erfüllt man die beschriebenen Bedingungen, so erhält man wohl eine in seidenartigen Büscheln krystallisirte Masse, welche unter dem Mikroskop aus vierseitigen Prismen zusammengesetzt erscheint.

Aber ihre Analyse beweist, dass man nur das kohlensaure Magnesiahydrat erzeugt hat, wie solches in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser gebildet wird. Ich erhielt in der That die folgenden Zahlen:

		Gefunden.		Berechnet.
Wasser	697,6	38,6	3HO	38,7
Kohlensäure	564,9	31,1	CO_2	31,6
Magnesia	544,9	30,1	MgO	29,7
	1807,4	100,0		100,0

Verlust 0,3 Milligr.

Berzelius beobachtete, dass dieses Carbonat, welches er als dem doppelt-kohlensauren Magnesia-Kali entsprechend ansah, der zersetzenden Einwirkung selbst des kochenden Wassers widerstehe. Diese Beobachtung zeigt, dass er es mit dem einfachen Carbonate zu thun hatte, von dem jetzt die Rede ist und das in der That sehr beständig ist; während die Verbindung, von der später die Rede sein wird, und welche wirklich ein Doppelcarbonat des Natron und der Magnesia ist, sehr schnell der zersetzenden Einwirkung des Wassers unterliegt. Wahrscheinlich würde sich die Verbindung

$$NaO\ 2CO_2,\ 2MgOCO_2,\ 9HO,$$

welche Berzelius zu untersuchen glaubte, eben so verhalten haben.

4. Anders verhält es sich, wenn man doppelt-kohlensaures Natron und weisse Magnesia bei einer Temperatur von 60 bis 70 Grad digerirt. Die weisse Magnesia verwandelt sich in kleine Krystalle, von denen einige unter dem Mikroskop ein regelmässiges hexogonales Prisma mit sechsflächiger Zuspitzung darzustellen scheinen und kleinen Quarzkrystallen ähnlich sind.

Erhitzt verliert der Körper nur Kohlensäure nebst Spuren von Wasser. Er zersetzt sich gänzlich ohne in Fluss zu kommen. Zwei verschiedene Versuche ergaben mir:

	I.	II.		I.	II.
Wasser	14,4	6,7	oder	0,8	0,4
Kohlensäure	424,1	364,2		22,9	23,1
Magnesia	394,0	335,0		21,3	21,2
Kohlens. Natron	1017,0	870,6		55,0	55,3
	1849,5	1576,5		100,0	100,0

Ueberschuss 2,1 Milligr. Verlust 3 Milligr.

Dieses führt zur Formel:

CO_2	23,0
MgO	24,6
$NaOCO_2$	55,4
	100,0

oder $NaOCO_2$, $MgOCO_2$.

Es ist demnach ein wasserfreies Doppelcarbonat mit gleichen Aequivalenten kohlensaurem Natron und kohlensaurer Magnesia. Es ist diess das einzige Beispiel einer Verbindung dieser Art, welche krystallisirt, wasserfrei ist, und direct auf nassem *Wege erzeugt* wird. Es ist merkwürdig, dass dieses Salz nicht

schmelzbar ist, während das entsprechende Salz mit Kali als Basis, bei ohngefähr 400 Grad in Fluss geräth.

Die Zusammensetzung des Salzes nähert es dem Dolomit $CaOCO_2$, $MgOCO_2$; und wenn meine Beobachtungen richtig sind, so würde es wie dieses im rhomboedrischen Systeme krystallisiren.

Favre hat ein Doppelcarbonat der Magnesia und des Ammoniaks erhalten, welches in seiner Zusammensetzung völlig dem kohlensauren Magnesia-Kali

$$KOCO_2, MgOCO_2, 4HO$$

entspricht und folglich durch die Formel

$$NH_4O, CO_2, MgOCO_2, 4HO$$

ausgedrückt wird.

Kobalt.

1. *Doppelt-kohlensaures Kobalt-Kali.* — Dieses Salz, nach der oben beschriebenen Methode mittelst einer Lösung des doppelt kohlensauren Kalis und des salpetersauren Kobalts bereitet, bildet kleine Dendriten, deren Form selbst unterm Mikroskop schwer zu bestimmen ist, obgleich sie als kleine durchsichtige und regelmässig begrenzte Krystalle zu erkennen sind. Sie bilden sich mit grosser Leichtigkeit mitten im leichten Niederschlage des kohlensauren Kobalts, das durch die Mischung der zu seiner Bereitung dienenden Stoffe erzeugt wurde. Sie besitzen eine sehr angenehme weiss-rosenrothe Farbe.

Das Wasser zersetzt die Krystalle sehr schnell, indem sie zuerst getrübt werden; sie sind aber an der Luft unveränderlich.

Erhitzt entwickeln sie Kohlensäure und Wasser, ihre Farbe geht ins Violette über, wenn sie sich in einer Stickstoffatmosphäre befinden, verwandeln sie sich unter Aufblähen in eine graue Masse von Kobaltoxydul. Dieses Oxyd ist aber unter dem Einfluss des Sauerstoffs bei einer wenig erhöhten Temperatur so veränderlich, dass die geringste Menge dieses Gases genügt, um es schwarz zu färben, ohne dabei bemerklich sein Gewicht zu vermehren. Ueberdiess wurde ich bei Gelegenheit der Analyse dieses Körpers zu einer Aenderung des Verfahrens geführt, dessen ich mich zur Darstellung des reinen Stickstoffs bediente.

Wenn das *Desoxygeniren* der Luft durch Kupfer geschieht,

und die Operation lange andauern soll, so ist es schwer, das Feuer zu überwachen; zuweilen wird die Wärme zu schwach sein, zuweilen wird sie hinreichend stark sein, um das Kupfer zu schmelzen, in beiden Fällen wird der Sauerstoff nicht vollständig absorbirt. Man vermeidet diese Unannehmlichkeiten, wenn man Flintenläufe mit Manganoxydul füllt*). Hierzu glüht man stark das Manganoxyd und reducirt es durch einen Strom von Wasserstoff. Man hat dann einen Körper, dessen Begierde zum Sauerstoff bei jeder Temperatur sehr gross ist, bei anfangendem Rothglühen sowohl, als auch bei Rothweissglühen, da er unschmelzbar und unzersetzbar ist. Die Hitze, welcher das Manganoxydul während seiner Bereitung unterworfen ist, genügt, um es von jeder Spur von Kohlensäure zu befreien, welche übrigens die Reinigungsgefässe leicht absorbiren, wenn das Stickstoffgas damit verunreinigt sein sollte. Ich empfehle diese Substanz sehr, da sie ausserordentlich zur Desoxygenation der Luft geeignet und zugleich im Feuer vollkommen unveränderlich ist. Die Analyse des doppelt kohlensauren Kali-Kobalts ergab mir folgende Zahlen:

	I.	II.		I.	II.
Wasser	339,5	352,2	oder	27,3	27,9
Kohlensäure	286,0	281,4		22,9	22,3
Kobaltoxydul	325,0	319,5		26,1	55,3
Kohlensaures Kali	293,0	308,5		23,7	24,5
	1243,5	1265,6		100,0	100,0

I. Verlust 4 Milligr. II. Verlust 3,2 Milligr.

Dieses führt zur Formel:

$$KO\ 2CO_2, 2(CoO, CO_2), 9HO.$$

9HO	27,8
$3CO_2$	22,7
2CoO	25,8
KOCO2	23,7
	200,0

Sie ist der des doppelt kohlensauren Magnesia-Kalis analog.

2. *Kohlensaures Kobalt-Kali.* — Es wird erhalten aus salpetersaurem Kobalt und anderthalb-kohlensaurem Kali. Das neutrale kohlensaure Salz giebt es zwar auch, aber weniger leicht.

*) Es ist gut die Flintenläufe gegen die Einwirkung des Feuers dadurch zu schützen, dass man sie vor dem Einsetzen in den Ofen in *eine Thonröhre* legt.

Die gebildeten Krystalle des Salzes sind hinreichend gross, um mit blossen Augen erkannt zu werden; sie scheinen einem graden rechtwinkligen Prisma anzugehören und haben Modificationen, welche diese Ableitung zulassen. Indessen sind sie, wie alle Substanzen dieser Art, sehr schwer zu bestimmen, wegen ihrer Kleinheit zuerst, und weil sie alle durch Hémitropie complicirt, oder Verwachsungen sind, deren Elemente sich schwierig coordiniren.

Beim Erhitzen verhalten sie sich wie das vorhergehende Salz; sie verlieren gleichzeitig Wasser und die Kohlensäure des Metalloxydes, und werden unter Aufblähen violett und grau.

Ihre Analyse führt zu folgenden Resultaten:

	I.	II		I.	II.
Wasser	267,0	418,2	oder	21,9	21,8
Kohlensäure	167,2	258,1		13,6	13,5
Kobaltoxydul	276,8	432,7		22,7	22,5
Kohlensaures Kali	509,7	811,0		41,8	42,2
	1220,5	1920,0		100,0	100,0

I. Verlust 2,5 Milligr. II. Verlust 2,2 Milligr.

Dieses führt zur Formel

$$4HO, CoO\,CO_2, KOCO_2$$

4HO	21,8
CO_2	13,4
CO	23,8
$KaOCO_2$	42,0
	100,0

3. *Kohlensaures Kobalt-Natron vierfach gewässert.* Dieses Salz ist wegen seines Glanzes und seiner Farbe eines der schönsten, welches das Kobalt geben kann. Wenn es sich in kleinen Krystallen abgesetzt hat, so hat es die Farbe eines etwas violetten Carminlackes mit schönem Farbenton. Man bereitet es mittelst des anderthalbfach kohlensauren Natrons und des salpetersauren Kobalts; es bildet sich langsamer als die Kalisalze. Die Flüssigkeit ist im Augenblick der Mischung von einem sehr tiefen Rothviolett; sie entfärbt sich vollständig, wenn sie alles aufgelöste Metall als Doppelcarbonat ausgeschieden hat. Nachdem die Krystalle getrennt und mit Sorgfalt ausgepresst sind, muss man sie mittelst der Loupe oder auch mit blossem Auge genau untersuchen, und aus ihnen eine ziemlich grosse Menge eines andern Doppelcarbonates entfernen, was sich hinsichtlich seiner Gestalt und seiner Farbe leicht unterscheidet. Dasjenige,

von dem jetzt die Rede ist, krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen, welche sehr schief abgeschnitten sind, wodurch die Krystalle eine sehr verlängerte Gestalt erhalten.

Das Wasser zersetzt sie. Erhitzt verlieren sie Wasser und Kohlensäure, ohne zu schmelzen oder sich aufzublähen.

Ihre Analyse giebt folgende Resultate:

		Gefunden.	Berechnet.
Wasser	332,0	24,3	24,0
Kohlensäure	197,5	14,5	14,7
Kobaltoxydul	344,5	25,3	25,3
Kohlensaures Natron	489,4	35,9	36,0
	1363.4	100,00	100,0

Kein Verlust

und führt zur Formel

$$CoOCO_2, NaOCO_2, 4HO.$$

Dies ist das einzige der metallischen Doppelcarbonate mit Natron als Basis, welches in seiner Zusammensetzung einem derartigen Salz mit Kali als Base entspricht.

4. *Zehnfach gewässertes kohlensaures Kobalt-Natron.* — Dieses Salz ist es, was man unter den Krystallen des vorigen Carbonats findet.

Man erkennt die Krystalle an ihrer viel dunkler rothen Farbe und an der regelmässigen Form, welche ein Rhomboeder zu sein scheint, dessen Winkel einem rechten Winkel nahe kommt; sie erscheinen daher kubisch. Dieser Körper verändert sich sehr leicht in Berührung mit Wasser, das ihm sogleich seine Durchsichtigkeit benimmt.

Im luftleeren Raume entlässt es langsam etwas Wasser, und gleicht in dieser Hinsicht dem ihm entsprechenden Nickelsalze.

Ich konnte mir nur eine sehr geringe Menge dieses merkwürdigen Doppelsalzes verschaffen, und es wurde noch etwas verändert in Folge der nöthigen Reinigungen und des schnellen Trocknens in der Leere.

Man erklärt sich daher den Wasserverlust, welchen die folgenden Zahlen andeuten:

Wasser	223,2	oder 43,4
Kohlensäure	57,7	11,2
Kobaltoxydul	90,9	17,7
Kohlensaures Natron	142,5	27,7
	514,3	100,0

Verlust 0,5 Milligr.

Diesen Zahlen kann man keine andre Formel unterlegen, als:

$$CoOCO_2, NaOCO_2, 10HO;$$

sie führt zu den folgenden Zahlen:

10HO	44,4
CO_2	10,9
CoO	18,5
$NaOCO_2$	26,2
	100,0

Das doppelt-kohlensaure Natron scheint nicht fähig, sich mit kohlensaurem Kobalt zu verbinden. Wenn man diese beiden Körper lange mit einander in Berührung lässt, so verändert der letztere sein Ansehen; er wird lebhaft rosenroth pulverförmig und sehr dicht ohne seinen amorphen Zustand zu verlassen. Er ist ein kohlensaures Kobalt, bestehend aus gleichen Aequivalenten Kohlensäure und Kobaltoxydul mit Wasser. Man konnte bisher ein neutrales kohlensaures Salz dieses Metalles, durch einfache Fällung bei gewöhnlicher Temperatur, nicht erhalten. Es erzeugt sich auch durch längeren Contact des kohlensauren Kobalts mit doppeltkohlensaurem Ammoniak. Das letztere färbt sich anfangs sehr stark und scheidet glimmerartige Blättchen eines Doppelcarbonates ab, welches allmählich in neutrales kohlensaures Kobaltoxydul übergeht. Alsdann wird die Flüssigkeit vollkommen entfärbt, obgleich diese Reihe von Reactionen in einem hermetisch verschlossenen Gefässe vor sich geht, und folglich dieselben Elemente beständig zugegen bleiben.

Die folgenden Resultate erhielt ich durch die Analyse des neutralen kohlensauren Kobalts:

		Gefunden.		Berechnet.
Wasser	226,4	9,3	2HO	9,2
Kohlensäure	807,9	33,1	$3CO_2$	33,6
Kobaltoxydul	1402,8	57,6	3CoO	57,2
	2437,1	100,0		100,0

Das mit doppeltkohlensaurem Ammoniak dargestellte Salz, enthielt 34 Milligr. Ammoniak, was bei der Berechnung der Analyse nicht berücksichtigt wurde.

Die mittelst doppeltkohlensaurem Natron erhaltenen Präparate geben Zahlen, welche etwas von der oben erwähnten Formel abweichen, obgleich es mir sehr schwierig scheint, ihnen eine andre Deutung zu geben; aber sie halten eine gewisse

Menge Natron zurück, welches man ihnen, ohne sie etwas zu zersetzen, nicht entziehen kann.

Nickel.

Das Nickel verhält sich genau wie das Kobalt in allen den hier angeführten Reactionen. Ein einziges Salz der Kobaltreihe fehlt in der Reihe des Nickels, nämlich das kohlensaure Nickel-Natron

$$NiOCO_2, NaOCO_2, 4HO.$$

Nichts ist aber leichter als die übrigen Doppelcarbonate zu bereiten, die sich schneller als die des Kobalt absetzen. Man kann sie sogar in ziemlich grossen Krystallen erhalten; aber es scheint, als sei die Erzeugungsart dieser Körper hinderlich der Entwicklung ihrer krystallinischen Formen. Auch findet man nur glänzende Fragmente, welche mit einigen stark reflectirenden Flächen versehen sind, oder Gruppirungen, aus denen man schwierig einige zur Bestimmung geeignete Elemente entnehmen kann.

1. *Doppeltkohlensaures Nickel-Kali.* — Die Bereitung dieser Substanz geschieht nach dem allgemeinen Verfahren unter Anwendung von doppeltkohlensaurem Kali und salpetersaurem Nickel. Es ist sehr merkwürdig zu sehen, wie der Niederschlag von den Krystallen so zu sagen absorbirt wird, welche sich an den untern Theilen des Gefässes, wo die Reaction vor sich gebt, entwickeln. Einige langsam abgesetzte Exemplare lassen mich glauben, dass es schiefe rhombische Prismen sind. Sie besitzen eine characteristische hellgrüne Farbe.

Erhitzt verlieren sie ausserordentlich leicht Wasser und Kohlensäure, ohne zu schmelzen oder sich aufzublähen.

	I.	II.	I.	II.
Wasser	451,9	424,0 oder	27,9	27,8
Kohlensäure	367,2	338,5	22,7	22,4
Nickeloxydul	410,5	386,0	15,4	25,5
Kohlensaures Kali	387,4	368,0	24,0	24,3
	1617,0	1516,5	100,0	100,0

II. Verlust 3 Milligr.

Dies führt zur Formel

$$KO2CO_2, 2NiOCO_2, 9HO.$$

9HO	27,8
$3CO_2$	22,7
2NiO	25,8
$KOCO_2$	23,7
	100,0

2. *Kohlensaures Nickel-Kali.* — Dieses Salz wurde mittelst salpetersaurem Nickel und anderthalbfach kohlensaurem Kali erhalten; es krystallisirt in kleinen Massen von glänzenden Nadeln, die unterm Mikroskop den Formen des graden rhombischen Prismas anzugehören scheinen. Es besitzt eine apfelgrüne, von dem vorigen Salz sehr verschiedene Farbe, so dass es unmöglich ist, beide zu verwechseln.

Erhitzt verliert dieses Carbonat Wasser, dann Kohlensäure, indem es flüssig wird und sich anfbläht. Seine Analyse ergiebt folgende Zahlen:

	I.	II.	I.	II.
Wasser	338,9	505	22,1	22,7
Kohlensäure	201,5	293	13,2	13,2
Nickeloxydul	346,8	494	22,7	22,2
Kohlensaures Kali	645,0	933	42,0	41,9
	1532,2	2225	100,0	100,0

I. Ueberschuss 0,7 Milligr.
II. Verlust 1,5 „

Dies führt zur Formel

$$KOCO_2, NiOCO_2, 4HO$$

4HO	21.9
CO_2	13,3
NiO	23,0
$KOCO_2$	41,8
	100,0

3. *Zehnfach gewässertes kohlensaures Nickeloxydul-Natron.* — Dies ist das einzige Salz, welches ich durch die Einwirkung der Carbonate des Natrons auf salpetersaures Nickeloxydul erhalten konnte.

Das doppeltkohlensaure Natron scheint den Niederschlag des kohlensauren Nickeloxyduls nicht zu verändern, selbst wenn man es bei 60 bis 70° damit in Berührung lässt*).

*) Ich spreche nicht von einer amorphen Substanz, welche ich unter diesen Umständen erhalten habe, und deren Gleichartigkeit mir weder durch die Krystallform noch durch besondere physikalische Eigenthümlichkeiten angezeigt wurde. Sie enthielt indessen 17% kohlensaures Natron.

Das anderthalbfach kohlensaure Natron verwandelt den Niederschlag ziemlich schnell in eine verworrene Masse von kleinen Krystallen, welche Würfeln oder Rhomboedern mit Winkel von beinahe 90° ähnlich sind. Dieser Körper gleicht, mit Ausnahme seiner schönen grasgrünen Farbe, vollkommen der entsprechenden Verbindung des Kobalts und ist mit ihr isomorph. Seine Zusammensetzung bietet natürlich eine vollständige Analogie, da die chemischen Eigenschaften bei beiden dieselben sind. Auch verändern sie sich mit einer bemerkenswerthen Leichtigkeit unter dem Einfluss des Wassers und in der trocknen Leere, so dass es unmöglich ist Analysen zu erhalten, welche sich sehr den theoretischen Zahlen nähern. Glüht man Proben, welche sich mehr oder weniger lange Zeit in der Leere befanden, so erhält man Resultate, aus denen die Veränderlichkeit des Wassers hervorgeht.

Das Verhältniss der übrigen Bestandtheile scheint constant zu sein; die Zahl der Wasseraequivalente kann zwischen 10 und 8 oder 7 variiren, die Wassermenge kann daher betragen von 44,8 bis 35,8%.

	I.	II.		I.	II.
Wasser	120,7	441,3	oder	44,8	43,9
Kohlensäure	—	106,8		—	10,7
Nickeloxydul	—	190,0		—	18,9
Kohlensaures Natron	—	266,7		—	26,5
		1004,8			100,0

Diese Analysen führen zur Formel

$$NaOCO_2, NiOCO_2, 10HO.$$

10HO	44,4
CO_2	10,9
NiO	18,5
$NaOCO_2$	26,2
	100,0

Zink.

Die Zinksalze verhalten sich in Berührung mit alkalischen Carbonaten nicht mehr mit der Einfachheit, welche die eben untersuchten Verbindungen characterisirt. So habe ich nur eine Art Doppelcarbonat mit jedem der alkalischen Carbonate bereiten können. Man erhält sie nicht mehr auf gleich leichte Weise.

1. *Kohlensaures Zinkoxyd-Kali.* — Kane beobachtete die Bildung eines Doppelcarbonates von Zink und Kali, wenn

eine Auflösung von Zinkoxyd in Aetzkali der Luft ausgesetzt wird. Die amorphe Masse, welche sich abgesetzt hatte, kann sehr leicht ein Gemenge sein. Beim Erhitzen dieses Products erhielt Kane noch eine amorphe Substanz, welche durch keine besondere Eigenschaft characterisirt zu sein scheint, und die eben so gut ein Gemenge als eine Verbindung von wasserfreien neutralen Carbonaten des Zinks und des Kalis sein könnte.

Ich erhalte eine Verbindung, welche in sechsseitigen, scheinbar regelmässigen Prismen krystallisirt, wenn ich eine concentrirte Chlorzinklösung mische mit anderthalbfach kohlensaurem Kali oder mit einer ebenfalls concentrirten Lösung von neutralem und doppeltkohlensaurem Kali. Nach Verlauf einer ziemlich langen Zeit scheiden sich an den Wänden des Gefässes kleine Gruppen von glänzenden und farblosen Krystallen ab, welche man rasch mit kaltem Wasser abwäscht, um das kohlensaure Alkali und selbst einige Spuren von kohlensaurem Zinkoxydhydrat, mit denen sie imprägnirt sein können, zu entfernen.

Man trocknet sie alsdann auf einer verglühten Porcellanplatte und in der Leere. Folgendes sind die Resultate ihrer Analyse:

	I.	II.	I.	II.
Wasser	203,5	246,0	oder 9,2	9,3
Kohlensäure	459,0	547,0	21,1	20,8
Zinkoxyd	690,0	851,5	31,7	32,4
Kohlensaures Kali	825,5	986,0	38,0	37,5
	2178,0	2630,5	100,0	100,0

I. Verlust 3 Milligr.
II. Ueberschuss 5,5 „

Die beiden analysirten Proben, die von zwei verschiedenen Präparaten genommen wurden, waren so hell und gut krystallisirt, dass ich an ihrer Reinheit nicht zweifeln kann. Indessen führen diese Zahlen zu einer sehr complicirten Formel, welche man nur vereinfachen kann, wenn man die durch den Versuch erhaltenen Verhältnisse beträchtlich verändert. Diese Formel kann so geschrieben werden:

$$4(KO,2CO_2),\ 3(2ZnO,CO_2),\ 8HO;$$

sie führt zu den folgenden Zahlen:

8HO	9,6
$7CO_2$	20,7
$4KOCO_2$	37,1
6ZnO	32,6
	100,0

2. *Kohlensaures Zinkoxyd-Natron.* — Wöhler beobachtete, dass sich Wasserstoff entwickelt, wenn man eine Zinkplatte längere Zeit mit einer Lösung von kohlensaurem Natron in Berührung lässt, und dass das erzeugte Zinkoxyd, sich mit Kohlensäure und kohlensaurem Natron vereinigend, tetraedrische oder octaedrische Krystalle giebt, welche sich auf der Zinkplatte absetzen. Es ist wahrscheinlich, dass diese Kohlensäure, deren sich das Zinkoxyd bemächtigt hat, der Luft entnommen ist; denn ich habe sehr häufig bemerkt, dass Auflösungen von kohlensaurem Kali, lange Zeit der Luft ausgesetzt, einige Krystalle von doppeltkohlensaurem Salz absetzten. Wöhler hat diese Krystalle nicht wieder hervorbringen können, und hat sie nicht analysirt. Indessen muss ich glauben, dass sie mit einem sehr glänzenden Stoff identisch sind, welcher in Tetraedern und Octaedern krystallisirt, die regelmässig zu sein scheinen, da alle ihre Flächen, durch die Loupe oder das Mikroskop betrachtet, aus gleichseitigen Dreiecken gebildet sind. Diese Substanz erzeugt sich aus einem Gemisch von Chlorzink und anderthalbfach kohlensaurem Natron.

Diese Substanz ist wie die vorhergehende, weniger durch Wasser zersetzbar als die übrigen Doppelcarbonate; sie zersetzt sich in der Hitze sehr leicht. Ihre Analyse bezeugte mir, wie wenig genau die Angabe ist, welche man fast in allen chemischen Büchern liest, dass das Zinkoxyd sich leicht durch Wasserstoff zersetzen lasse. Ich erhitzte Zinkoxyd in reinem Wasserstoffgas mit einer Weingeistlampe mit doppeltem Luftzug, welche an der Stelle, wo der Versuch gemacht wurde, vollständig die Röhre schmolz, und dennoch blieb das Oxyd im Platinnachen unzersetzt.

Das kohlensaure Zink-Natron giebt bei der Analyse folgende Resultate:

	I.	II.		I.	II.
Wasser	191,8	117,5	oder	10,3	10,5
Kohlensäure	445,3	268,2		24,0	24,2
Zinkoxyd	825,7	490,0		44,4	44,2
Kohlensaures Natron	394,8	233,8		21,3	21,1
	1857,6	1109,5		100,0	100,0

I. Ueberschuss 3,3 Milligr.
II. Ueberschuss 3,1 „

Diese Zahlen führen zur Formel:

$$3(NaOCO_2),\ 8(ZnOCO_2),\ 8HO$$

aus der man berechnet:

8HO	9,9
$8CO_2$	24,1
8ZnO	44,3
$3NaOCO_2$	21,7
	100,0

Kupfer.

Berzelius sagt in seinem Lehrbuch der Chemie, dass man bei der Behandlung des kohlensauren Kupferoxyds mit kohlensaurem Kali ein krystallisirtes Doppelcarbonat erhält, welches wasserfrei ist und durch die Formel

$$KOCO_2,\ CuOCO_2$$

dargestellt wird. Er fügt hinzu, dass das doppeltkohlensaure Natron dieselben Resultate giebt. Ich kann mir nicht erklären, wie Berzelius in einer Substanz kein Wasser gefunden hat, welche 20% davon enthält; leichter erkläre ich mir seinen zweiten Irrthum, wenn er behauptet, dass das doppeltkohlensaure Kali leicht ein krystallisirbares, sehr schön gebildetes Doppelsalz liefert; denn ich erkannte erst sehr spät und nach langen Versuchen eine ganz besondere Eigenthümlichkeit des kohlensauren Kupferoxyds. Nimmt man nämlich käufliches kohlensaures Kali und giesst man eine Auflösung von salpetersaurem Kupferoxyd hinzu, welche ein wenig angesäuert ist, um etwas doppeltkohlensaures Alkali zu bilden, so findet man nach kürzerer oder längerer Zeit den Niederschlag von kohlensaurem Kupferoxyd, theilweise in prächtige Krystalle von Doppelcarbonaten umgewandelt; diese Krystalle aber enthalten ausschliesslich Natron. Man ersieht hieraus, dass man auf diese Weise sehr gut die Gegenwart des Natrons in der käuflichen Pottasche nachweisen kann. Natürlich bietet sich nichts Aehnliches dar, wenn man sich des reinen doppeltkohlensauren Kalis bedient.

Demnach wird das eine Salz, was Berzelius gesehen und ohne Zweifel nicht analysirt hat, das kohlensaure Kupferoxyd-Natron gewesen sein, mit dem ich mich später beschäftigen werde.

1. *Kohlensaures Kupferoxyd-Kali.* — Schüttet man vorsichtig eine Auflösung von salpetersaurem Kupferoxyd in doppeltkohlensaures Kali, so erhält man eine so intensiv blaue Flüssigkeit, dass sie dem ammoniakalischen Kupfersalz gleicht. Sie scheidet nach Verlauf von einigen Stunden einen seidenartigen, kaum krystallisirten Körper aus, welcher aber unterm Mikroskop gänzlich aus kleinen Krystallen zu bestehen scheint, Seine Analyse giebt Zahlen, welche nicht fähig sind, durch eine sehr einfache Formel ausgedrückt zu werden. Folgende Resultate erhielt ich:

	I.	II.		I.	II.
Wasser	160,8	274,2	oder	19,4	19,6
Kohlensäure	171,2	278,5		20,6	19,9
Kupferoxyd	368,5	625,0		44,2	44,6
Kohlensaures Kali	128,8	222,0		15,8	15,9
	829,3	1399,7		100,0	100,0

I. Ueberschuss 4,3 Milligr.
II. Verlust 2,5 „

Dies führt zur Formel:

$$5CuO, 4CO_2, KOCO_2, 10HO$$

$10HO$	20,2
$4CO_2$	19,8
$5CuO$	44,5
$KOCO_2$	15,5
	100,0

2. *Kohlensaures Kupferoxyd-Natron.* — Die Reactionen vereinfachen sich viel mehr, wenn man Natronsalze anwendet.

Alsdann erhält man, wie man auch die Mischung machen möge, ein sehr schönes vollkommen krystallisirtes Product.

Ich bemerkte aber, dass dieses Salz sich in dem käuflichen kohlensauren Kali erzeugen kann, wenn man damit kohlensaures Kupferoxyd digeriren lässt. Es ist in der That sehr leicht zu beweisen, dass die unter diesen Umständen gebildeten Krystalle, nachdem sie in der Hitze zersetzt worden sind, ein kohlensaures Alkali hinterlassen, welches das Platinchlorid nicht trübt, während die Flüssigkeit, in welcher sie gebildet wurden, dasselbe reichlich niederschlägt.

Erhitzt man zweibasisches, blaues, kohlensaures Kupferoxyd einestheils mit einer Lösung von doppeltkohlensaurem Natron, anderntheils mit einer Lösung von doppeltkohlensaurem

Kali neben einander in einem Wasserbade bei 40—50°, so verwandelt sich in einigen Augenblicken das amorphe kohlensaure Kupferoxyd in ein Haufwerk von sehr schönen Krystallen, welche nur aus einem Doppelcarbonat von Kupfer und Natron zusammengesetzt sind. Im andern Gefässe färbt sich die Flüssigkeit sehr intensiv in Folge der Auflösung einer kleinen Menge Kupfer in kohlensaurem Kali. Aber es erzeugt sich kein Doppelcarbonat, und es findet sich als Rückstand grünes zweibasisches Kupferoxydhydrat, welches sich stets bei dieser Temperatur bildet.

So characterisiren sich recht gut die kohlensauren Salze des Kali und des Natron durch die ganz verschiedene Art nnd Weise, mit der sie auf Kupfersalze reagiren, wenn diese in geringer Menge angewandt werden.

Das Doppelcarbonat des Kupferoxyds und des Natrons krystallisirt in graden rhombischen Prismen. Das Prisma ist durch vier Flächen, welche durch Modificationen der Winkel des Prismas gebildet werden, zugespitzt, so dass jede seiner Flächen ein verlängertes Hexagon ist, was sehr deutlich an sehr langsam gebildeten kleinen Krystallen zu erkennen ist. Der Winkel der Flächen des Prisma ist 123° 14′.

Bei einer sehr schwachen Hitze zersetzen sie sich sehr leicht, indem sie Wasser, Kohlensäure und ein Gemisch von Kupferoxyd und kohlensaurem Natron geben. Ihre Analyse giebt folgende Resultate:

	I.	II*).	I.	II,
Wasser	417	380,5 oder	20,1	19,1
Kohlensäure	319	305,5	15,2	15,4
Kupferoxyd	595	574,0	27,4	28,8
Kohlensaures Natron	830	729,0	37,3	36,7
	2171	1989,0	100,0	100,0

I. Verlust 2 Milligr.
II. Verlust 3 „

*) Die Substanz der Analyse Nr. II. rührte her von der Einwirkung des salpetersauren Kupferoxyds auf käufliches ungereinigtes doppeltkohlensaures Kali. Ich habe mich überzeugt, dass das darin enthaltene kohlensaure Alkali, nachdem es durch Chlorwasserstoffsäure gesättigt und durch Austrocknen in den Zustand des neutralen Chlorürs übergeführt war, durch eine alkoholische Platinchloridlösung nicht gefällt wurde.

Dies führt zur Formel

$$CuOCO_2, NaOCO_2, 3HO$$

und zu den Zahlen

3HO	19,1
CO_2	15,5
CuO	28,0
$NaOCO_2$	37,4
	100,0

Versucht man das kohlensaure Kupferoxyd-Natron durch Zusammenbringen von neutralem kohlensauren Natron und zweibasischem kohlensauren Kupferoxyd zu erzeugen, so giebt ein Theil des letztern seine Kohlensäure an den andern Theil ab, und verwandelt sich in ein braunes Pulver, welches ein achtbasisches, kohlensaures Kupferoxyd ist, wie es die folgende Analyse und Formel nachweist:

	Erhalten.			Berechnet.
Wasser	283,0	12,2	3HO	11,8
Kohlensäure	133,0	5,8	CO_2	5,7
Kupferoxyd	1894,3	82,0	8CuO	82,5
	2310,3	100,0		100,0

Verlust 3 Milligr.

Es erleidet durch langes Auswaschen keine Veränderung und kann vollkommen rein erhalten werden.

Am Schluss dieser Abhandlung bemerke ich noch, dass alle angeführten Analysen mit Substanzen angestellt wurden, welche von verschiedenen Bereitungen herrührten.

Die Salze des Eisenoxyduls, des Cadmiumoxyds, des Bleioxyds und des Silberoxyds haben mir mit den verschiedenen Carbonaten des Kali und des Natron bis jetzt noch keine Doppelverbindungen gegeben.

Kohlensaures Eisenoxydul, mit diesen alkalischen Carbonaten in verschlossenen Röhren in Berührung gebracht, veränderte das Ansehen nicht. Der Niederschlag blieb amorph.

Aus dem Inhalt dieser Abhandlung geht hervor, dass die angeführten Doppelcarbonate sich in zwei Gruppen theilen lassen:

1. Verbindungen der neutralen kohlensauren Metalloxyde mit dem doppeltkohlensauren Kali;

2. Verbindungen der neutralen kohlensauren Metalloxyde mit *dem neutralen* kohlensauren Natron oder Kali.

Die ersten haben 9 Aeq. Wasser.

Die zweiten krystallisiren mit veränderlichen Mengen, welche durch die Zahlen 0, 3, 4, 10 repräsentirt werden.

In einer folgenden Arbeit werde ich die Fortsetzung dieser Untersuchungen vorlegen, welche die Doppelcarbonate umfassen werden, die mit den fixen Alkalien, dem Ammoniak und den Metalloxyden, mit 3 Aeq. Sauerstoff entstehen.

XLIV.

Ueber die Entzündlichkeit des Phosphorwasserstoffes.

Von

Bonet y Bonfill, Professor der Chemie zu Oviedo in Spanien.

(Vom Verfasser mitgetheilt).

Längere Zeit glaubte man, dass der selbstentzündliche Phosphorwasserstoff die Zusammensetzung H_2P *(phosphure dihydrique, hydrogéne perphosphoré)* besitze, während der nicht selbst entzündliche Phosphorwasserstoff die Formel H_3P *(phosphure trihydrique, hydrogéne protophosphoré)* habe.

Nach den Versuchen von H. Rose und Graham, welche beide verschiedene Wege zur Aufklärung des Verhältnisses der beiden Gase einschlugen, kann das selbst entzündliche Phosphorwasserstoffgas leicht in das nicht selbst entzündliche übergeführt werden, und eben so leicht kann man das schwer entzündliche Gas in das selbst entzündliche verwandeln. Trotz der abweichenden Eigenschaften der beiden gasförmigen Phosphorwasserstoffe haben sie eine gleiche chemische Zusammensetzung, nämlich H_3P.

Da in der fünften Auflage des Lehrbuchs der Chemie von Berzelius bemerkt ist, dass die Versuche von Graham von keinem andern Chemiker wiederholt worden seien, so lag es dem Verfasser daran, sich von der Richtigkeit der bezüglichen

Experimente Grahams zu überzeugen. Er nahm deshalb einen Glasstab, befeuchtete ihn mit der möglichst geringsten Menge Salpetersäure (Graham empfiehlt $^1/_{30}$ eines Tropfens) und berührte damit den Boden einer kleinen Glocke, welche sogleich mit Quecksilber und, nachdem die Säure auf dieses eingewirkt hat, mit nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff gefüllt wird. Letzteres war bereits mehrere Monate vorher bereitet worden. Vier und zwanzig Stunden nachher mischte er das Gas der kleinen Glocke mit dem vierzig-, ja sechszigfachen Volum desselben, nicht entzündlichen Gases; nach einigen Stunden war die ganze Mischung leicht entzündlich. Diese Versuche hat der Verfasser drei Jahre hintereinander mit demselben Erfolg wiederholt. Es sind demnach die Experimente Graham's nicht zu bezweifeln.

Hieraus geht auch hervor, dass man nicht mit P. Thenard und andern französischen Chemikern anzunehmen nöthig hat, der Phosphorwasserstoff mit 3 Aeq. H., welcher seine Selbstentzündlichkeit verloren hat, erlange diese Eigenschaft wieder durch die Gegenwart des Dampfes des flüssigen Phosphorwasserstoffs (H_2P).

Gegenwärtig muss man wohl annehmen, dass, da der Phosphor mit Leichtigkeit in verschiedenen allotropischen Zuständen erhalten werden kann, diese auch in die verschiedenen Phosphorwasserstoffe übergehen.

Literatur.

Lehrbuch der physiologischen Chemie. Von Prof. Dr. C. G. Lehmann. Dritter Band. Erste Abtheilung. Leipzig, Verlag von Wilh. Engelmann. 1851.

Vollständiges Taschenbuch der theoretischen Chemie zur schnellen Uebersicht und leichten Repetition. Bearbeitet von Prof. Dr. C. G. Lehmann. Fünfte vollkommen umgearbeitete Auflage. Leipzig. Renger'sche Buchhandlung. 1851.

XLV.

Ueber die Zusammensetzung der Atmosphäre.

Von

B. Lewy.

Auszug.

(*Compt. rend. XXXIII.*, 345.)

(Der Verfasser, welcher bereits früher die Zusammensetzung der Atmosphäre der Nordsee, der von Kopenhagen und Guadeloupe untersuchte, theilt in Folgendem eine Reihe von Untersuchungen mit, welche er über die Constitution der Atmosphäre von Frankreich an bis nach Neugranada und von der Küste bis 3193 Meter über dem Meeresspiegel angestellt hat).

Da Dumas und Boussingault in ihrer Abhandlung über die wahre Zusammensetzung der atmosphärischen Luft, bereits alle Arbeiten der Chemiker und Physiker, welche sich bis damals mit diesen Untersuchungen beschäftigt hatten, erörtert haben, so glaube ich hier das Historische dieser Arbeiten übergehen zu können.

Es bleibt mir übrig, meine Resultate mit denen zu vergleichen, welche von Gelehrten, die sich nachher mit Untersuchungen dieser Art beschäftigten, erhalten worden sind.

Die Analysen, welche in dieser Abhandlung erwähnt werden, waren nach dem neuen Verfahren von Regnault und Reiset, die Luft dem Volumen nach zu analysiren, ausgeführt. Um die Spannkraft zu messen, bediente ich mich eines ausgezeichneten, von Perraux construirten Kathetometers; nach diesem so combinirten Verfahren wurden, wie es übrigens Regnault und Reiset voraussahen, genauere Resultate erhalten,

als die sind, welche bisher bei dieser Art von Untersuchungen erlangt worden sind.

Um den Grad der Genauigkeit, bis zu welchem man gelangen kann, zu beurtheilen, genügt es, die numerischen Details der Analysen zu prüfen. Man wird in der That sehen, dass die grösste Differenz zwischen zwei mit derselben Luftart angefüllten Analysen niemals mehr als $^1/_{10000}$ beträgt; am häufigsten war sie nur $^1/_{100000}$.

Die verschiedenen Proben von Luft, welche ich der Analyse unterworfen habe, wurden in ausgezogenen und an beiden Enden offenen Kugel-Röhren aufgefangen. Diese Röhren fassten ungefähr 100 Kubik-Centimeter. Das Auffangen der Luft geschah auf folgende Weise: das eine Ende der Röhre wurde mittelst einer Caoutchouc-Röhre mit einem kleinen Blasebalg in Verbindung gebracht, den ich hinreichende Zeit bewegte, um mich zu versichern, dass alle in der Röhre befindliche Luft durch die atmosphärische Luft des Ortes, an dem ich mich befand, ersetzt sei. Dabei nahm ich die nöthigen Vorsichtsmassregeln, um ein Mischen der Respirationsluft mit der Luft, welche ich der Analyse zu unterwerfen beabsichtigte, zu verhindern. Die einmal aufgefangene Luft wurde sogleich durch Zuschmelzen der Röhre verschlossen.

Ich theile die Analysen, welche den Gegenstand dieser Abhandlung bilden sollen, in drei Reihen:

1. Analysen der atmosphärischen Luft von Frankreich;
2. Analysen der Atmosphäre des Atlantischen Oceans und des Meeres der Antillen;
3. Analysen der atmosphärischen Luft von Neugranada.

Die Vergleichung der in dieser Arbeit erhaltenen Resultate mit den früher erhaltenen beweist, dass die Zusammensetzung der Atmosphäre in der neuen wie in der alten Welt fast dieselbe ist.

Nehmen wir das Mittel aus an 11 verschiedenen Orten Neu-Granadas angestellten Analysen, so finden wir, dass 1000 Volumen normaler atmosphärischer Luft 4,008 Kohlensäure, 2101,425 Sauerstoff und 7894,557 Stickstoff enthalten. Dies sind fast genau dieselben Verhältnisse, wie die, welche man für die normale atmosphärische Luft an verschiedenen Puncten Europa's gefunden hat. Prüft man indessen sorgfältig alle bis-

her über die Constitution der Atmosphäre ausgeführten Arbeiten, so erkennt man leicht, dass die Zusammensetzung der Luft nicht absolut constant ist; es giebt bemerkliche Differenzen, welche mit den meteorologischen Umständen variiren. So werden nach einem längeren Regen die in der Luft enthaltene Kohlensäure und der Sauerstoff stets sich in geringeren Verhältnissen vorfinden, als nach einer längeren trocknen Zeit; aber diese Differenzen werden nur dann bemerkbar, wenn die Analyse mit einer sehr grossen Genauigkeit bis auf einige Zehntausenstel ausgeführt werden.

In der neuen Welt, wo die Jahreszeiten abgegrenzter sind als in Europa, können diese Variationen leichter nachgewiesen werden. Während der schönen Jahreszeit enthält die normale Luft stets etwas mehr Sauerstoff und Kohlensäure als während des Regens. So erhielt ich als Mittel einer grossen Anzahl Analysen in 10,000 Volumen normaler atmosphärischer Luft von Bogota:

	Bei einem bedeckten Himmel und während der Regenzeit.	Bei unbedecktem Himmel und während der schönen Jahreszeit.
Kohlensäure	3,822	4,573
Sauerstoff	2099,542	2102,195
Stickstoff	7896,630	7893,232
	Vol. 10000,000	Vol. 10000,000

Der Unterschied zwischen der atmosphärischen Luft der beiden Jahreszeiten ist demnach im Mittel 0,751 für die Kohlensäure und 2,653 für den Sauerstoff bei 10000 Volumen Luft.

Nehmen wir das Maximum und das Minimum der Resultate, welche in den während beiden Jahreszeiten angestellten Analysen erhalten wurden, so finden wir:

	Für die Regenzeit.	Für die schöne Jahreszeit.
Kohlensäure	3,609	5,043
Sauerstoff	2099,032	2103,199
Stickstoff	7897,359	7891,758
	Vol. 10000,000	Vol. 10000,000

Die grösste Differenz ist folglich 1,434 für die Kohlensäure und 4,167 für den Sauerstoff. Diese Differenzen sind fast dieselben, wie die, welche ich zwischen der atmosphärischen Luft von Paris und der von Havre gefunden habe, die unter den den

beiden Jahreszeiten Süd-Amerikas entsprechenden meteorologischen Verhältnissen analysirt wurden.

Es folgt hieraus, dass die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft, welche wir athmen, in Europa und in der neuen Welt, bezüglich des Sauerstoffs und des Stickstoffs genau dieselbe ist, mag sie nun am Ufer des Meeres oder in einer Höhe von 3000 Meter aufgefangen worden sein; man findet nur einen Unterschied in der Menge der Kohlensäure, welche überall auf hohen Bergen etwas grösser erscheint, als in Thälern und am Meeresufer.

Die Analysen der atmosphärischen Luft, welche überm Meere aufgefangen wurde, haben ein sehr interessantes Resultat ergeben. Während des Tages enthält die Luft stets etwas mehr Sauerstoff und Kohlensäure, als während der Nacht; je mehr man sich von den Küsten entfernt, um so deutlicher tritt dieser Unterschied hervor; er wird wahrscheinlich durch die Sonnenstrahlen veranlasst, welche während des Tages die Meeresoberfläche erwärmen, und einen Theil des Gases, welches das Meereswasser in Auflösung enthält, frei machen. Die im Meereswasser enthaltene Luft ist bekanntlich reicher an Sauerstoff und an Kohlensäure, als die atmosphärische Luft.

Nehmen wir zur Vergleichung die Proben der atmosphärischen Luft, welche auf dem Ocean an demselben Tage, bei demselben Wind und über 400 Lieues von der Küste entfernt, aufgefangen wurde, so finden wir:

	Drei Uhr Morgens.	Drei Uhr Abends.
Kohlensäure	3,346	5,420
Sauerstoff	2096,139	2106,099
Stickstoff	7900,515	7888,481
	Vol. 10000,000	Vol. 10000,000

Die Differenz ist demnach 2,074 für die Kohlensäure und 9,960 für den Sauerstoff bei 10000 Volumen Luft.

Die Analysen der anormalen Luft Neu-Granadas bieten uns andererseits nicht weniger interessante Resultate.

Von Zeit zu Zeit, ein- oder zweimal des Jahres, findet man in der Luft von Neu-Granada aussergewöhnliche Verhältnisse von Kohlensäure, welche mit einer leicht wahrnehmbaren *Verminderung* des Sauerstoffs zusammenfallen und daher die

Constitution der Atmosphäre auf eine sehr auffallende Weise verändern.

Die grosse Anzahl von Vulkanen, welche in der neuen Welt vorkommen und die Urbarmachungen, die in diesem Lande vorgenommen werden, können diese Veränderungen veranlassen; denn in der That, während der Dauer grosser Urbarmachungen, erleidet die Constitution der Atmosphäre diese aussergewöhnlichen Veränderungen, welche ich soeben angeführt habe.

Diese Urbarmachungen geschehen durch ungeheure Brände, welche in diesem Lande *Las quemas* genannt werden. Sie erzeugen beträchtliche Mengen von Kohlensäure, die sich in der Atmosphäre vermischen und deutlich ihre Zusammensetzung verändern. Die Menge Kohlensäure, welche ich in dieser Luft gefunden habe, steigt in einigen Analysen bis auf 49 auf 10000 Volumen Luft; sie ist folglich zehn- bis elfmal grösser als in der normalen Luft.

Die Verminderung des Sauerstoffs betrug bisweilen 68,350 auf 10000 Volumen Luft; anstatt 2101,425 Sauerstoff fand ich nur 2033,075 in 10000 Volumen Luft. Die Verminderung ist demnach sehr leicht wahrzunehmen, selbst bei weniger genauen Verfahrungsarten als die, deren ich mich bedient habe.

Andererseits bietet die Luft des Plateau von Bogota zuweilen eine viel grössere Menge Kohlensäure als die Luft der Tierra caliente. Dieser Unterschied kann sowohl durch die Existenz der Vulkane, welche sich in geringer Entfernung von Bogota befinden, als auch durch den Einfluss des mehr oder weniger activen Sonnenlichts erklärt werden. Es ist wohl begreiflich, dass in Tierra caliente, wo die Temperatur sehr hoch ist, die Zersetzung der Kohlensäure durch die grünen Pflanzentheile viel schneller vor sich gehen muss, als auf dem Plateau von Bogota, wo die Temperatur bekanntlich nur 14 bis 18° C. ist. Wenn man diese ungeheure Menge Kohlensäure, welche in der Luft von Neu-Granada von Zeit zu Zeit zu beobachten ist, und die grosse Anzahl von Vulkanen, welche in diesem Lande vorkommen und bekanntlich eine beträchtliche Menge obigen Gases aushauchen, betrachtet, so wird man wohl glauben können, dass ein Theil der Kohlensäure der Luft von ihnen herrührt und dass sie so das ihrige beitragen, die so schöne, reiche und üppige tropische Vegetation *zu ernähren*.

XLVI.

Ueber das Atomgewicht des Wolframs und dessen Haloidverbindungen.

Von

J. B. v. Borch.

(*Oefvers. of Vetensk. Akad. Förhandl.* 1851. No. 5. p. 147.)

Wird der Wolfram von Schlackenwalde, dessen Formel $2\dot{F}e\ddot{W} + 3\dot{M}n\ddot{W}$ ist, in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die nach der Abscheidung getrocknete Wolframsäure in Ammoniak gelöst, so setzt sich beim Verdunsten des Ammoniaksalzes ein dunkelbrauner ölähnlicherKörper ab. Derselbe trocknet im Exsiccator, wie in der freien Luft, zu einer harzartigen, durchscheinenden, spröden Masse mit glasigem Bruch ein, ist unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, löslich aber in warmem Wasser. Er bestand aus

	berechnet.	gefunden.		
$1\ddot{F}e$	5,5	5,5	86,3	feuerbeständige Bestandtheile
$10\ddot{W}$	80,5	80,8		
$5NH_3$	5,8	4,5	13,7	flüchtige Bestandtheile
$13\dot{H}$	8,2	9,2		

entsprechend der Formel $\ddot{F}e\dot{H}_3 + 5(N\dot{H}_4\ddot{W} + \dot{H})$. Ist diese Verbindung abgeschieden, so krystallisirt aus der weiter abgedampften Lösung saures wolframsaures Ammoniumoxyd, und dieses ist gewöhnlich ganz frei von Eisen und wird bei mehrmaligem Umkrystallisiren vollkommen rein. Wenn die Mutterlauge von dem sauren wolframsauren Ammoniak weiter verdunstet wird, so lässt sie sich bis zur Syrupsdicke concentriren und trocknet schliesslich zu einer dunkeln gummiähnlichen Masse ein, die, von neuem gelöst, bei langsamerem Abdampfen octaedrische Krystalle mit Salmiak vermischt liefert. Die Octaeder sind braun, von höchst bitterem Geschmack und lösen sich im warmen und kalten Wasser in jedem Verhältniss. Ihre procentische Zusammensetzung war

$\ddot{W}$	84,4
$\ddot{F}e + \ddot{M}n$	4,6
NH_3	4,0
$\dot{H}$	7,0.

Der Rückstand auf dem Filter, nachdem die Lösung des wolframsauren Ammoniumoxydes durchgelaufen war, bestand aus unzersetztem Wolfram, Kieselsäure und Gangart, gemengt mit sehr viel eines ziegelfarbigen Pulvers, welches aber auf keine Weise von seinen Beimischungen so befreit werden konnte, dass die Beschaffenheit dieser schon von Schneider*) bemerkten Wolframverbindung durch eine quantitative Analyse zu ermitteln gewesen wäre. Beim Zusammenreiben derselben mit Kalk verbreitete sich starker Ammoniakgeruch, beim Kochen mit Kalilauge schieden sich Eisen- und Manganoxyd, und durch Salzsäure Wolframsäure ab.

Zur Darstellung reiner Wolframsäure empfiehlt v. Borch die Methode von Buchholz, welche darin besteht, dass man das Wolframmineral mit dem zweifachen seines Gewichts kohlensauren Kalis schmilzt, die geschmolzene Masse mit Wasser auskocht, welches mit ein wenig Alkohol versetzt ist, die alkalische Lösung durch Chlorcalcium fällt und den ausgewaschenen wolframsauren Kalk durch Salzsäure zerlegt. Die dabei sich ausscheidende Wolframsäure giebt ein von Eisen und Mangan vollkommen freies Ammoniaksalz.

Glüht man Wolframsäure in einem Strom von Wasserstoffgas über der Spirituslampe, so erhält man ein blaues und braunes Wolframoxyd, ersteres aber niemals von constanter Zusammensetzung. Geschieht die Reduction in der Weissgluth, so bekommt man metallisches Wolfram, und zwar krystallinisch, weissgrau und zinnglänzend.

Schwefelwolfram, WS_2, erhält man nur auf trocknem Wege rein nach Berzelius Methode, indem man ein Gemisch von reiner Wolframsäure und Zinnober, oder metallisches Wolfram mit Schwefel glüht. Das getrocknete nussbraune Schwefelwolfram, welches sich beim Zusatz von Salzsäure zu einer Lösung von Wolframsäure in Schwefelammonium bildet, und das braunschwarze, welches durch Zusatz von Salzsäure zu einer mittelst Schwefelwasserstoffgas zersetzten Lösung von wolframsaurem Ammoniak entsteht, sind allezeit mit eingemengter Wolframsäure verunreinigt und enthalten nicht unbedeutende Mengen Wasser, die v. Borch als chemisch gebunden betrachtet.

*) Siehe dies. Journ. L, 355.

Das Atomgewicht des Wolframs hat v. Borch bestimmt sowohl durch Reduction der Wolframsäure zu Metall, wie auch durch Oxydation des Metalls zu Säure. Er erhielt folgende Zahlen:

							Procentige Menge des Metalls i. d. Säure.	Atomgew. des Wolframs.
Reductions-Versuche.	I.	6,1942	Grm.	Säure	gaben	4,9132 Metall	79,310	1150,60
	II.	5,7744	—	=	—	4,5740 —	79,212	1143,14
	III.	8,4353	—	—	—	6,6883 —	79,289	1148,51
	IV.	7,1520	—	—	—	5,6725 —	79,313	1150,19
	V.	7,0304	=	—	—	5,5698 —	79,225	1144,05
	VI.	3,9854	—	—	—	3,1600 —	79,290	1148,57
	VII.	2,7636	—	—	—	2,1916 —	79,302	1149,42
Oxydat.-Versuche.	VIII.	3,1505	—	Metall	—	3,9700 Säure	79,359	1153,42
	IX.	1,6550	—	—	—	2,0860 —	79,339	1152,01
						Mittel	79,294	1148,85

Dieses gefundene Mittel kann bei einem Metall von so hohem Atomgewicht der neulich von Schneider aufgestellten Zahl 1150,78*) als Bestätigung dienen, und man kann wohl als wahrscheinlich richtige Zahl 1150 betrachten; es gehört also das Wolfram zu den Körpern, deren Atomgewicht ein Multiplum in graden Zahlen von dem des Wasserstoffs ist.

Bromwolfram. Wird Wolfram in einem Strom vollkommen trocknen und luftfreien Bromgases erwärmt, so entzündet sich das Metall und es bildet sich ein schweres tief gelbrothes Gas, welches sich condensirt und eine viertel Elle lang die Innenseite des Erhitzungsrohres mit einem undurchscheinenden, schwarzen Beschlag auskleidet. Dieses Präparat ist sehr empfindlich und zersetzt sich äusserst leicht, sowohl an der Luft als in Wasser, und ist höchst deliquescirend. Durch Umsublimiren in Kohlensäuregas gereinigt, setzt es sich in der Röhre in Gestallt wolliger schwarzer Nadeln an, welche beim Erhitzen leicht schmelzen und unter Kochen sich in ein gelbrothes Gas verwandeln. Mit Wasser zersetzen sie sich in Afterkrystalle

*) S. d. Journ. L. 152.

von weissgelber oder gelber Wolframsäure und Bromwasserstoff. Nach einer mit 0,0427 Grm. angestellten Analyse besteht die Verbindung in 100 Theilen aus:

	Gefunden.	Berechnet.
Wolfram	37,47	36,53
Brom	62,13	63,47

nach der Formel $W\ddot{B}r_2$.

Der weniger flüchtige Theil, den man beim Ueberleiten des Broms über Wolfram erhält, bildet nach mehren Umsublimationen eine schwarze Verbindung mit einem Stich ins schön Violette oder Blaue. Sie kocht und sublimirt nahe bei ihrem Schmelzpunct und ihr Gas ist, verglichen mit dem von $W\ddot{B}r_2$, fast purpurroth und so dunkel, dass es selbst in dünnen Lagen schwarz erscheint. Beim Abkühlen condensirt es sich zu einer compacten Masse mit krystallinischer Textur, schiesst aber auch in langen, sehr grossen und glänzenden quadratischen, grade abgestumpften Prismen an. Beim Zutritt der Luft erhitzt, nimmt die Verbindung Sauerstoff auf und es sublimirt $W\ddot{B}r_3 + 2\ddot{W}$.

An der Luft riecht sie fortwährend nach Bromwasserstoff und verwandelt sich in blaues Oxyd. In kaustischen Alkalien wird sie unter Entwicklung von Wasserstoff gelöst und in Wasser zerfällt sie ohne Erhitzung oder Gasentwicklung in blaues Wolframoxyd und Bromwasserstoff. Bei der Analyse fand sich der procentige Gehalt so:

	Gefunden				Mittel	Berechnet
Wolfram	32,76	31,03	31,95	31,95	31,92	31,53
Brom	66,94	68,70	67,71	65,96	67,33	68,47

entsprechend der Formel

$$W\ddot{B}r_2 + W\ddot{B}r_3.$$

Die am leichtesten darstellbare Verbindung des Wolframs mit Brom ist das Biacisuperbromid $W\ddot{B}r_3 + 2\ddot{W}$, welches sich sowohl bei Luftzutritt während der Darstellung der beiden frühern bildet, als auch wenn Bromgas über blaues Wolframoxyd oder über Schwefelwolfram oder über ein Gemenge von Wolframsäure mit Kohle geleitet wird. Man erhält es gewöhnlich in gelben Schuppen, bei langsamer Sublimation aber in quadratischen Tafeln oder Schuppen. Es ist je nach der Bereitungsweise verschieden gefärbt, aus Schwefelwolfram dargestellt,

schön ziegelfarbig, aus Wolframoxyd citronengelb und aus Wolframsäure mit Kohle messingähnlich oder graulich. Es verflüchtigt sich ohne zu schmelzen und ist weniger flüchtig als die vorhergehenden. In Luft und Wasser verwandelt es sich in Bromwasserstoff und Wolframsäure. Die procentige Zusammensetzung ist

	Gefunden.				
	1.	2.	3.	4.	Mittel daraus.
Wolfram	49,18	49,73	49,75	48,68	49,33
Brom	40,66	41,69	41,20		41,49
Sauerstoff	10,16	8,58	9,08		9,24

berechnet nach der Formel $WBr_3 + 2\ddot{W}$

48,96
42,53
8,51.

Die beiden von Bonnet angegebenen Oxybromüre des Wolframs, nach der Formel $\dot{W}Br_5 + \ddot{W}$ und $2WBr_3 + \ddot{W}$ zusammengesetzt, hat v. Borch vergebens darzustellen versucht und stellt sie gradezu in Abrede, weil er zu den Analysen 3 und 4 verwendete Material nach Bonnet's Vorschrift dargestellt hatte.

Chlorwolfram. WCl_2 erhält man beim Erhitzen, sowohl von metallischem Wolfram, als auch von Schwefelwolfram in Chlorgas; es ist aber im erstern Falle schwer rein zu erhalten, indem sich gleichzeitig eine braunrothe, weniger flüchtige Verbindung bildet, von welcher jene nur durch mehrfache Umsublimationen in Chlor befreit werden kann. Die Chlorverbindung, welche schmilzt, und als rothgelbes Gas sich sublimirt, erhält man theils als wollige Krystallisation, theils als mennigeähnliche Masse.

Sie zersetzt sich sehr leicht in der Luft zu gelber Wolframsäure. Im Wasser ändert sie sich in weisse Wolframsäure um, die nachher unter Wasserstoffentwicklung gelb wird. Die procentige Zusammensetzung wurde gefunden

	1.	2.	3.	4.
Wolfram	53,73	53,92	53,63	54,63
Chlor	40,91	40,90	40,92	40,32

und das Material zu 1 und 2 war mit metallischem Wolfram, *das zu 3 und 4* mit Schwefelwolfram dargestellt. Bei diesen

Analysen hat ein bedeutender Verlust stattgefunden, den v. Borch einem angezogenen Wassergehalt und daraus entstandener theilweiser Zersetzung zuschreibt. Berechnet man aber die relativen Mengen des Wolframs und Chlors, so erhält man Zahlen, welche mit der Formel WCl_2 vollkommen übereinstimmen.

	1.	2.	3.	4.	Mittel.	Berechnet.
Wolfram	56,77	56,87	56,79	57,55	56,99	56,48
Chlor	43,23	43,13	33,21	42,46	43,31	43,52

Die unsichere Verbindung W_2Cl_5, die von Malaguti*) angegeben, aber von mehrern Chemikern als WCl_3 angesehen wird, hat v. Borch als nicht existirend unter der letztern Zusammensetzungsformel nachgewiesen, dagegen unter den vorher genannten Verbindungen und zwar in dem braunrothen Sublimat, welches beim Erhitzen des metallischen Wolframs in Chlorgas sich bildet. Wenn man dieses Sublimat in Chlorgas umsublimirt, bildet es eine dunkle braunrothe, spröde Masse mit krystallinischem Bruch, die beim Erhitzen schmilzt, dann kocht und sich in ein rothgelbes Gas, gleich dem der salpetrigen Säure, verwandelt. Beim langsamen Anschiessen erhält man die Verbindung in grossen braunrothen, durchscheinenden und glänzenden Krystallen, welche die Form eines quadratischen Prismas mit grade abgestumpften Ecken haben. An der Luft erhitzt, zersetzen sie sich in WCl_2 und $WCl_3 + 2\dot{W}$. Bei Zutritt der Luft und in Wasser zerfallen sie in Chlorwasserstoff und blaues Oxyd, welches nach und nach in Wolframsäure übergeht. In käuflichen Alkalien lösen sie sich unter Wasserstoffentwicklung, aber die Lösung trübt sich beim Erwärmen und lässt braunes Wolframoxyd fallen. Ihre procentische Zusammensetzung ist

	Gefunden.				Mittel.	Berechnet.
Wolfram	51,37	50,70	61,85	50,97	51,22	50,95
Chlor	48,21	48,28	48,15	47,12	47,94	49,05

nach der Formel $WCl_3 + WCl_2$, also analog zusammengesetzt mit dem blauen Oxyd des Wolframs.

Das durch H. Rose's und Malaguti's ältere Untersuchungen bekannte Wolframbiacichlorid, welches beim Ueberleiten von

*) S. d. Journ. *VIII, 183 f.*

Chlor über Wolframoxyd oder ein Gemisch aus Wolframsäure und Kohle erhalten wird und im Allgemeinen beim Luftzutritt während Chlor über Wolfram geleitet wird, sich bildet, ist weiss mit einem Stich ins Graugelbe und in Schuppen krystallisirt. Es verflüchtigt sich, ohne vorher zu schmelzen, zersetzt sich aber beim raschen Erhitzen in $\ddot{W}$ nnd WCl_2, welches letztre sich nebst freiem Chlor verflüchtigt. Die Zusammensetzung desselben fand v. Borch übereinstimmend mit der Formel $WCl_3 + 2\ \ddot{W}$

	Gefunden	Berechnet
Wolfram	64,01	64,14
Chlor	24,17	24,72
Sauerstoff	11,82	11,14

Die von Bonnet angeführte Verbindung $WCl_3 + \ddot{W}$ konnte v. Borch nicht darstellen. Eben so wenig eine nach der Formel WCl durch Ueberleiten von gasförmigem WCl_2 über metallisches Wolfram. Wird über WCl_2 Wasserstoffgas geleitet, so bildet sich Chlorwasserstoff und metallisches Wolfram.

Die auf nassem Wege bereitete Wolframsäure löst sich in geringer Menge in Jodwasserstoff- und Cyanwasserstoffsäure, aber die erhaltenen Lösungen zersetzen sich beim Concentriren, selbst im luftleeren Raum. Durch Erhitzen von Wolframverbindungen in Jodgas, Jodwasserstoff oder Cyangas konnten keine neuen Producte erhalten werden. Eben so wenig dadurch, dass man Wolframchloridgas über schmelzendes Jodkalium oder Jodsilber, oder gemeinschaftlich mit den Gasen von Quecksilberjodid, Jodammonium oder Jodwasserstoff durch glühende Röhren leitete.

XLVII.

Ueber eine neue Trennungsweise der Phosphorsäure von den Metalloxyden.

Von

Alvaro Reynoso.

(*Compt. rend. XXXIII.* 385.)

In Folge der grossen Analogie, welche zwischen den chemischen Eigenschaften der Oxyde und ihrer phosphorsauren Verbindungen stattfindet, vermochte man bis jetzt noch nicht ein sicheres und schnelles Mittel zur Trennung der Phosphorsäure ausfindig zu machen. Nach den verschiedenen, von Berzelius, Otto, Fresenius, H. Rose vorgeschlagenen Verfahrungsarten wird nicht immer eine vollständige Absonderung der Oxyde erhalten, ein Theil der Phosphorsäure bleibt im Niederschlage mit ihnen verbunden zurück. Vorzüglich für die Analysen der Bodenarten und der Pflanzenaschen, welche für die Agricultur von sehr grossem Interesse sind, war es wichtig, eine Bestimmung dieser Säure aufzufinden. Das folgende Verfahren wird diese Trennung möglich machen.

Das Verfahren gründet sich auf die von mir gemachte Beobachtung, dass das phosphorsaure Zinnoxyd in Salpetersäure unlöslich ist, während alle andern Phosphate darin löslich sind. Man verfährt wie folgt:

Man nimmt reines Zinn (das käufliche Zinn kann auch angewendet werden, wenn vorher die Menge der Zinnsäure, welche daraus erzeugt werden kann, bestimmt worden ist), wägt dieses und bringt es mit dem phosphorsauren Salze in ein Kochfläschchen; man fügt Salpetersäure im Ueberschuss hinzu und lässt kochen. Wenn alles Zinn oxydirt worden ist, wird filtrirt, der ausgewaschene Niederschlag wird bei Rothglühhitze über einer Weingeistlampe erhitzt, alsdann gewogen und von seinem Gewicht das der Zinnsäure abgezogen, welche durch das angewandte Zinn erzeugt wurde. Der Gewichtsüberschuss giebt die Menge der Phosphorsäure. Es ist indessen nöthig einige Vorsichtsmaassregeln zu gebrauchen, welche bei ihrer Vernach-

lässigung einen Verlust oder einen Gewichtsüberschuss veranlassen würden.

1. Man muss sich vor allen Umständen, welche beim Glühen des Niederschlags eine Reduction bewirken könnten, sicher stellen, sonst würde sich die Zinnsäure zersetzen und einen Verlust verursachen. In dieser Hinsicht wird es genügen, nach dem Verbrennen des Filters einige Tropfen Salpetersäure zuzufügen und vorzüglich beim Glühen über einer doppelzugigen Lampe zu verhindern, dass die Flamme über die Ränder der Schale schlägt. Sobald die Flamme überschlägt, wird etwas reducirt; man kann zwar durch Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure diese Unannehmlichkeit beseitigen, allein es würde leicht durch Umherspritzen ein Verlust entstehen können. In allen Fällen würde man eine Reduction an der Farbe des Niederschlags erkennen, wenn sie, anstatt strohgelb bräunlich wäre.

2. Da die Verbindung der Phosphorsäure mit dem Zinnoxyd sehr leicht Wasserdämpfe absorbirt, so ist es nöthig, den Niederschlag unmittelbar nach dem Glühen, während er noch warm ist, zu wägen; ohne diese Vorsicht würde die wirkliche Menge der Phosphorsäure eine Vermehrung erleiden.

Man kann den Werth dieses Verfahrens leicht beurtheilen, wenn phosphorsaures Natron mit überschüssigem Zinn in einen Kolben gebracht und mit Salpetersäure, welche mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, gekocht wird. In der abfiltrirten und durch Ammoniak gesättigten Flüssigkeit wird Chlorcalcium keinen Niederschlag erzeugen.

Wir werden in einer spätern Abhandlung das Maximum der Phosphorsäure bestimmen, welches von einem gegebenen Gewicht Zinn aufgenommen wird.

Folgende Analysen habe ich nach diesem Verfahren ausgeführt:

	Angewendet
Phosphorsaures Natron	0,367 Grm.
Zinn	1,000 „

	Berechnet.	Gefunden.
Phosphorsäure	0,196	0,180
Zinnsäure	1,272	1,272
	4,468	1,452

		Angewendet
Phosphorsaures	Natron	0,361 Grm.
Zinn		1,164 „

	Berechnet.	Gefunden.
Phosphorsäure	0,194	0,182
Zinnsäure	1,480	1,480
	1,674	1,662

		Angewendet
Phosphorsaures	Natron	0,200 Grm.
Zinn		1,000 „

	Berechnet.	Gefunden.
Phosphorsäure	0,107	0,106
Zinnsäure	1,272	1,272
	1,379	1,378

Ich werde baldigst eine Reihe von Versuchen mittheilen, welche ich über die Einwirkung des Wassers, bei einem hohen Druck, auf die pyrophosphorsauren Salze angestellt habe. Alle Pyrophosphate, welche fähig sind, unlösliche Phosphate zu bilden, zerlegen sich bei dieser Einwirkung in saure Phosphate, welche gelöst bleiben, und in unlösliche dreibasische Phosphate, welche gefällt werden.

Beim pyrophosphorsauren Silberoxyd ist die Einwirkung sehr deutlich und in die Augen fallend, da das dreibasische phosphorsaure Salz gelb ist. In der Flüssigkeit weist man alle Charactere der Salze des Silbers und der Phosphorsäure nach. Der pyrophosphorsaure Kalk zersetzt sich eben so deutlich.

XLVIII.

Analysen von vier und dreissig Sorten Varechsalzen.

Von

Golfier-Besseyre.

(*Annal. de chim. et de phys. Sept. 1851.*)

Die Varechsalze haben eine solche commercielle Wichtigkeit erlangt, dass seit einem Jahrzehnt die Verwaltungsbehörde der Finanzen mehrmals ihr *Augenmerk* auf sie gelenkt hat.

In der That sind diese Salze mit vielem Vortheil in einer so grossen Menge von Gewerben, wie in der Glasfabrikation, Salpetersiederei, in chemischen Fabriken, Salzraffinerien und in der Agricultur u. s. w. eingeführt worden, dass im Jahre 1841 die Zollbehörde wegen der ungeheuren Menge von Meersalz, das wegen dieser Salze frei von Abgaben war, Bedenken trug, und dem Berathungscomite *des Arts et Manufactures* zwei und dreissig Sorten Varechsalze einsandte, welche von ihr an den verschiedenen Ausfuhrplätzen der französischen Küsten gesammelt waren, um hinsichtlich ihrer quantitativen chemischen Zusammensetzung genau unterrichtet zu werden.

Gegenwärtig ist dieser Gegenstand für die Behörde von geringerer Wichtigkeit, als es vor dem Gesetz über die Salzsteuer war. Aber sowohl für die Consumenten als die Producenten der Varechsalze wächst das Bedürfniss immer mehr, über den wahren Werth dieser Producte Aufschluss zu erhalten.

Payen in seinem *„Précis de Chimie industrielle"* hat ein Kapitel der Entwicklung alles dessen, was für die Industrie und den Handel der Varechsalze wesentlich ist, gewidmet. Ich glaube, es ist dies das Zuverlässigste, was man über diesen Gegenstand veröffentlicht hat. Im Allgemeinen glaubt man jedoch noch an eine mittlere chemische Zusammensetzung dieser Salze, nnd an die Unveränderlichkeit ihres hervorstechendsten chemischen Characters, nämlich der Gegenwart des Jods.

In der Hoffnung, in dieser Hinsicht einige neue nützliche Mittheilungen zu machen, veröffentliche ich die Analysen, welche ich mit vier und dreissig authentischen Sorten von Varech angestellt habe.

Alle diese Analysen wurden nach dem von Gay-Lussac angegebenen Verfahren ausgeführt, nur glaubte ich zum Typus das Aequivalent-Gewicht des Schwefelsäurehydrats annehmen zu müssen, indem ich es dem von 5 Grammen dieser Säure vorzog. Daher musste ich auch bei allen meinen titrirten Flüssigkeiten das Aequivalentgewicht des angewandten Reagens nehmen.

Hierdurch vermeide ich eine grosse Anzahl von Divisionen durch die Zahl 122,72°, welche die alten alkalimetrischen Grade repräsentirt und dem Gewichte der chemischen Aequivalente entspricht. Ferner, wenn man mit 10, mit 100 oder 1000 operirt,

so wird die Anzahl der Grade der angewandten, titrirten Flüssigkeiten folglich in Hundertel und in Gewichte übertragen, welche der gesuchten Substanz aequivalent sind.

Dieses analytische Verfahren bietet viele andre Vortheile, wie z. B. eine vorwurfsfreie Genauigkeit (vorzüglich wenn man einen häufigen Gebrauch von den Synthesen macht); auch verhindern sie fast gänzlich die Unfälle des Laboratoriums, welche so viele Zeitverluste verursachen; ferner bedarf man fast gar nicht einer sehr guten Wage; denn die 10mal, 100mal und in gewissen Fällen 1000 mal grösseren Gewichtsmengen, deren man bedarf, können recht gut auf einer gewöhnlichen Wage gewogen werden, da hierdurch die Ursachen der Fehler 10mal, 100mal oder 1000mal kleiner werden.

Ich gebe nun in Folgendem das allgemeine Verfahren an, nach dem ich diese 34 Analysen ausgeführt habe.

Jede Sorte wurde gestossen, durchgesiebt, das Pulver gehörig getrocknet, und zum Gebrauche in sorgfältig verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Von jeder Sorte wurden 200 Gramm durch 4maliges Auslaugen mit einem halben Liter Wasser erschöpft und die Flüssigkeit zur Trockne abgedampft; auf diese Weise erhielt ich das rohe Ergebniss der löslichen und unlöslichen Stoffe von jeder Sorte.

Vor Anfang der Analyse der löslichen Stoffe, verschaffte ich mir durch eine qualitative Analyse Aufschluss über die Bestandtheile jeder Sorte; dann nahm ich in der Regel 70 Grammen dieser salzigen Stoffe in Arbeit (nämlich eine hinreichende Menge, um nach vollständiger Umwandlung in die Chlorüre von Kalium und Natrium, 50 Grammen dieses Gemisches zu erhalten).

Jede dieser 70 Grammen löste ich wiederum in einer hinreichenden Menge Wasser; es blieb gewöhnlich ein geringer unlöslicher oder wenig löslicher Rückstand; bei No. 24 z. B., einer Sorte von Audierne, welche ich vorzugsweise wegen ihrer am meisten abweichenden, chemischen Zusammensetzung erwähne, wog der aus schwefelsaurem Kalk gebildete Rückstand 95 Centigrammen, folglich reducirte sich die Menge der wirklich in Anwendung genommenen Salze auf 69,05 Grm.

Da das Endresultat bei diesen Versuchen darin besteht, alle Kali- und Natron*salze in Chlor*üre zu verwandeln, so sättigte

ich zuerst die kohlensauren Salze, welche in den Varechsalzen nur in geringer Menge und nach meiner Annahme als kohlensaures Natron vorhanden sind. Diese Sättigung geschah mittelst einer Chlorwasserstoffsäure, welche in 100° ein chemisches Aequivalent enthielt; ich notirte sorgfältig die Zahl der verbrauchten Grade.

Nachdem die Sulphate durch eine titrirte, 100 Grade einnehmende Flüssigkeit von Chlorbarium gesättigt worden waren, wurde das Resultat notirt, da diese Probe zu denen gehörte, welche ein unterschwefligsaures Salz angezeigt hatten. Die abfiltrirte, alle salzigen Substanzen enthaltende Lösung wurde zur Trockne verdampft und vorsichtig mit 100 Grm. chlorsaurem Kali verpufft. Die mit reinem Wasser wiederum aufgenommenen Salze wurden von Neuem mit obigem Chlorbarium gesättigt, und die neue Zahl der verbrauchten Grade notirt.

Für den letzten Versuch endlich, musste die helle Auflösung dieser Salze, welche nur noch ein Gemenge von Chlorcalcium und Chlornatrium waren, wiederum verdampft werden. 50 Grammen des salzigen Rückstandes wurden nach Erfüllung der von Gay-Lussac beschriebenen Bedingungen mit 200 Gr. Wasser zerrieben; es trat eine Temperaturerniedrigung ein, aus der ich das genaue Verhältniss ableitete, in welchem sich die beiden Chlorüre befanden.

Nach Notirung dieses letzten Resultates waren mir alle nöthigen Elemente zur Berechnung der Analyse gegeben. Ich berechnete zuerst das schwefelsaure Kali durch Multipliciren des Bruches $\frac{KO,SO_3}{100}$ mit der Anzahl der verbrauchten Grade von Chlorbarium. Diese Menge bezieht sich auf die Summe der in Untersuchung genommenen Salze; diese Summe muss dann später vermindert werden um die Gewichts-Differenz, welche zwischen dem schwefelsauren Kali und dem Chlorkalium stattfindet.

Ebenso verhält es sich mit dem unterschweflichtsauren und kohlensauren Natron, und man wird Sorge tragen, die nöthige Correction wegen der Umwandlung des NaO,S_2O_2 in NaO,SO_3 in Rechnung zu bringen. Ferner muss auch das durch die 10 Grm. chlorsauren Kalis hineingebrachte Chlorkalium berech-

net werden. Denn ohne diese Correction würde das Verhältniss beider Chlorüre ein falsches sein.

Um die richtigen Mengen jeder Bestimmung zu erfahren, war es auch nöthig, auf die Gewichtsdifferenzen eines in einen andern Zustand übergehenden Salzes Rücksicht zu nehmen; ebenso musste man die Gewichtsdifferenz zwischen dem schwefelsauren Kali, welches man in der angewandten Salzmenge annahm, und dem erzeugten Chlorkalium abziehen; endlich musste man der Summe der angewandten Salze die Gewichtsdifferenz hinzurechnen, welche durch die Umwandlung des kohlensauren Natrons in Chlornatrium entstand.

Ich kürze die Details der Berechnungen ab, nur kann ich nicht unterlassen einer Nothwendigkeit zu erwähnen, welche bisweilen durch die eigenthümliche Natur der zu analysirenden Salze hervorgerufen wird.

Da man weiss, dass eine Mischung aus aequivalenten Mengen von schwefelsaurem Natron und Chlorkalium genau ebenso wirkt, wie dieselben Salze, wenn sie in schwefelsaures Kali und in Chlornatrium verwandelt sind, so ist es gleichgültig, ob man die ganze Schwefelsäure dem Kali oder dem Natron zurechnet, nur muss man stets zum Schluss die Summe der erhaltenen Substanzen mit der der Analyse unterworfenen Menge von Salzen vergleichen können.

Da ich es für vortheilhafter gehalten habe, alle Schwefelsäure dem Kali zuzurechnen, so wurde dies als allgemeine Regel angenommen, und konnte in den meisten Fällen angewandt werden. Aber die bereits erwähnte Probe, Nr. 24, ist eine von denen, bei welchen diese Voraussetzung nicht zulässig ist. Denn würde man alle Schwefelsäure dem Kali zuschreiben, so würde man erhalten:

Schwefelsaures Kali	30,23
Unterschweflichtsaures Natron	1,61
Chlornatrium	43,31
Kohlensaures Natron	0,80
	75,95

anstatt 69,05 der in Anwendung gebrachten Salze, was nicht möglich ist.

Nehmen wir aber an, dass sich die Schwefelsäure darin in einem gewissen Verhältniss zu den Mengen von Kali und Natron vertheilt befindet, so erhält man:

Schwefelsaures Kali	7,55
Unterschweflichtsaures Natron	1,61
Schwefelsaures Natron	18,52
Chlornatrium	27,67
Kohlensaures Natron	0,80
Chlorkalium	12,85
	69,00

Dieses befriedigende Resultat giebt in Procenten:

Schwefelsaures Kali	10,94
Unterschweflichtsaures Natron	2,33
Schwefelsaures Natron	26,54
Chlornatrium	40,10
Kohlensaures Natron	1,16
Chlorkalium	18,93
	100,00

Die zur Bestimmung des Jodkaliums angewandte Probe bestand in einem chlorigsauren Alkali, was in 400° vertheilt, und 100 Milligrammen Jodkalium, das mit 100 Grammen Chlornatrium vermischt wurde, aequivalent war; daher $1^{0} = 0{,}00025$ Grm. Jodkalium.

Eine grosse Anzahl von Versuchen wurden mit verschiedenen Mengen dieser Agentien angestellt; sie ergaben mir beständig die ursprünglichen Mengen, wenn ich stets auf dieselbe Weise und mit verhältnissmässig ähnlichen Qantitäten von Stärkekleister operirte, und wenn ich den Punct einhielt, wo alle Färbung mittelst Jod durch einen Ueberschuss von chlorigsaurem Salze verschwand.

Wurden 100 Grm. Salze von jeder Sorte auf dieselbe Weise und unter durchaus ähnlichen Umständen behandelt, so erhielt ich die verschiedenartigsten, aber doch sehr interessanten Resultate. Ich behaupte nicht, dass die Sorten, welche mir keine Spuren von Jod lieferten, auch keines enthalten; aber sie werden davon so wenig enthalten, dass 100 Grm. dieser Salze nichts nachweisen lassen.

Ich glaubte bei denen, welche keine Spur von Jod erkennen liessen, deutliche Spuren von Brom zu erkennen. Es würde wenigstens die Thatsache merkwürdig sein, wenn gewisse Pflanzen die Eigenschaft besässen, eher Bromüre als Jodüre zu absorbiren.

Da nur ganz geringfügige Mengen von Sulphüren zu bestimmen waren, so bediente ich mich ebenfalls eines sehr verdünn-

ten Reagens, welches mittelst 3,224 Grm. Kupfer bereitet und mit einem Volumen von 500 CC. verdünnt wurde; es ist daher 1 CC. = 0°,1.

Ich glaube diese Arbeit durch den Gang der Arbeit selbst in einer zusammenstellenden Tafel in der Kürze wiederholen zu müssen. Die erste Colonne zeigt die Ordnungszahlen jeder Sorte; die zweite giebt die Departements an, in denen sie erzeugt werden; die dritte bezeichnet die Ausfuhrorte, sie fangen mit d'Autreselles (Pas-de-Calais) an, fahren fort mit denen der Seine-Inferieure, der la Manche etc. und enden endlich, indem sie dem Meeresgestade bis nach Noirmoutiers (Vendèe) folgen, mit der Saline von Hyères (Var).

Die vierte und fünfte Colonne geben das rohe Resultat jedes dieser Salze, in löslichen und unlöslichen Stoffen.

Die sechste, siebente und achte Colonne geben an in Grammen den Gehalt von schwefelsaurem Kali, Chlorkalium und Jodkalium, welcher in 100 Grammen der löslichen Stoffe von jeder Sorte enthalten ist. Die Angaben des Jodkaliums sind das Resultat einer besondern Analyse, welche mit 100 Grm. des rohen Salzes angestellt wurde.

Die neunte, zehnte, elfte und zwölfte Colonne giebt den Gehalt in Grammen von Chlornatrium, kohlensaurem, schwefelsaurem und unterschweflichtsaurem Natron, welcher in 100 Grammen der löslichen Stoffe jeder Sorte enthalten ist.

Die dreizehnte und vierzehnte Colonne giebt das wirkliche Verhältniss der Kalium- und Natriumsalze, wenn man sich dieselben in das gleiche Salz umgewandelt denkt, z. B. in Chlorkalium und Chlornatrium.

Die funfzehnte Colonne endlich enthält die jeder Analyse besondern Beobachtungen,

LXIX.

Ueber eine Klasse ammoniakalischer Verbindungen des Kobalts.

Von

Fr. Claudet.

(Phil. Mag. October 1851).

Wenn Ammoniak im Ueberschuss zu einer Auflösung von Kobaltchlorür, das mit seinem vierfachen Gewicht Chlorammonium gemischt ist, gesetzt wird, so nimmt die Lösung eine dunkelbraune Farbe an, ohne einen Niederschlag zu geben. In diesem Zustande absorbirt die Lösung schnell Sauerstoff aus der Luft. Wird eine halb mit dieser Lösung angefüllte Flasche öfters geschüttelt, unter zuweiliger Lüftung des Stöpsels, um die Luft zu erneuern, so wird die Absorption sehr erleichtert und in drei oder vier Tagen beendet, wonach die dunkelbraune Farbe in eine intensiv violettrothe übergeht. Wendet man bei diesem Experiment statt der Luft reines Sauerstoffgas an, so geschieht die Oxydation noch schneller und wird, wenn die Menge der Lösung nicht zu gross ist, ohne Lüftung des Stöpsels beendet.

Wird die ammoniakhaltige Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure stark angesäuert und gekocht, so schlägt sich ein schweres carmosinrothes Pulver nieder. Dabei entsteht ein Aufbrausen, das von einer Entwicklung einer gewissen Menge Sauerstoff herrührt, und die Flüssigkeit wird beinahe farblos durch die gänzliche Fällung des Kobalts, in der Form der neuen Verbindung. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit vom rothen Pulver abgegossen, welches zu wiederholten Malen durch Decantiren mit destillirtem Wasser gewaschen, auf ein Filter gebracht und an einem warmen Orte getrocknet wird.

Das so erhaltene Präcipitat ist beinahe rein. Vor der Prüfung muss es krystallisirt werden. Das Pulver wird hierzu in kochendem, mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure angesäuertem Wasser gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das Salz *in regulären* kleinen glänzenden Octaedern aus, welche eine

rubinrothe Farbe besitzen und den kleinen Krystallen des Chromalauns sehr ähnlich sind.

Dieses intensiv färbende Salz löst sich wenig in kaltem Wasser; 1 Theil erfordert bei 155° C. 244 Theile Wasser; in kochendem Wasser ist es in reichlicher Menge löslich und ertheilt ihm eine sehr tief rothe Farbe; es wird indessen etwas zersetzt und vollständig beim Kochen der Lösung; man kann die Zersetzung aber vermeiden, wenn man die Lösung ein wenig mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert hält.

Chlorwasserstoffsäure, gesättigte Lösungen von Chlorammonium und Chlornatrium fällen das neue Salz vollständig aus seiner Lösung; durch Alkohol geschieht dasselbe. Durch kochende Chlorwasserstoffsäure wird das Salz nicht zersetzt. Schwefelsäure entwickelt Chlorwasserstoffsäure, und ein entsprechendes schwefelsaures Salz wird gebildet. Die Reaction ist indessen nicht vollständig, gegen Ende der Operation tritt in Folge von Zersetzung Chlor auf. Salpetersäure verwandelt das Salz theilweise in das Nitrat derselben Base. Kali und Natron zersetzen die Lösung des Salzes, Kobaltsuperoxydhydrat wird gefällt und Ammoniak in beträchtlicher Menge entwickelt. Barythydrat zersetzt das Salz in der Hitze auf dieselbe Weise, nicht aber in der Kälte. Kohlensaures Kali oder Natron wirken nicht darauf ein. Gelbes Blutlaugensalz giebt mit einer Lösung dieses Salzes einen schmutzigbraunen Niederschlag, rothes Blutlaugensalz giebt keinen; beim Stehenlassen krystallisiren aber glänzend gelbe Nadeln aus der Lösung.

Schwefelwasserstoff fällt alles Kobalt als Bisulphid. Die Analyse dreier verschiedenen Präparate dieses Sulphids gab:

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
Kobalt	29,5	47,97	48,9	49,5	48,2
Schwefel	32,	52,04	51,1	50,5	51,8
	61,5	100,00			

Beim Kochen einer Lösung des neuen Salzes, wird es in Ammoniak zersetzt, welches entweicht, und in ein höheres Kobaltoxydhydrat, welches eine gewisse Menge eines salpetrigsauren Kobalts mit niederschlägt, während alles Chlorammonium in Lösung bleibt. Die Zusammensetzung des Kobaltoxydniederschlages scheint $Co_3O_4 + 3HO$ zu sein.

An der Luft getrocknet enthält das Salz weder Krystallisationswasser noch Sauerstoff. Wenn es bis zu anfangendem Rothglühen in einer Glasröhre erhitzt wird, so entwickelt sich eine reichliche Menge Ammoniak, eine gewisse Menge Chlorammonium sublimirt, und ein Rückstand von gewöhnlichem Kobaltchlorür bleibt zurück. Bei dieser Zersetzung erzeugt sich keine Feuchtigkeit, welche sich nothwendigerweise bilden müsste, wenn Sauerstoff in der Verbindung enthalten wäre.

Die Analyse dieses Salzes wurde auf folgende Weise ausgeführt. Das Chlor wurde als Chlorsilber bestimmt durch Kochen der Lösung mit überschüssigem salpetersauren Silberoxyd und Salpetersäure. In der Kälte ist die Fällung durch salpetersaures Silberoxyd unvollständig.

Zur Bestimmung des Kobalts wurde eine gewisse Menge der Substanz in eine Kugelröhre gebracht und in der Hitze durch Wasserstoff reducirt. Der Stickstoff wurde als Ammoniak bestimmt, indem das Salz mit Aetznatron destillirt, das Ammoniak in Chlorwasserstoffsäure aufgefangen, und das letztere als Chlorplatin und Chlorammonium gewogen wurde. Das Ammoniak wurde auch, nach der Will-Varrentrapp'schen Mehode, durch Erhitzen des Salzes mit Natron-Kalk erhalten. Dieser letzte Process giebt indessen weniger genaue Resultate; es wurde ein Verlust von ohngefähr ein Procent Stickstoff gefunden. Der Wasserstoff wurde durch Verbrennen des Salzes mit einer Mischung von Kupferoxyd und chromsaurem Bleioxyd, und Kupferdrehspänen bestimmt.

Folgende Resultate wurden erhalten:			Procente.
20 Grm. Salz gaben	34,14 AgCl.	= 8,445 Cl.	= 42,22
12 „ „ „	20,56 „	= 5,086 „	= 42,38
10 „ „ „	17,08 „	= 4,225 „	= 42,25
19 „ „ „	4,49 Co		= 23,63
8,68 „ „ „	2,04 „		= 23,50
9,48 „ „ „	2,25 „		= 23,73
12,51 „ „ „	2,96 „		= 23,66
14,81 „ „ „	65,54 $PtCl_2 + NH_4Cl$	= 4,116 N	= 27,79
8 „ „ „	34,64 „ „	= 2,175 N	= 27,20
13 „ „ „	7,38 HO	= 0,82 H	= 6,31
23,5 „ „ „	7,70 „	= 0,855 H	= 6,34
11,655 „ „ „	6,775 „	= 0,753 H	= 6,46

Die aus diesen Resultaten abgeleiteten Aequivalente sind 3Cl, 2Co, 5N und 16H, wie aus der Vergleichung mit den berechneten Zahlen ersehen werden kann:

	Berechnet,		Gefunden.		
			I.	II,	III.
3Cl =	106,5	42,34	42,22	42,38	42,25
2Co =	59,0	23,46	23,63	23,50	23,66
5N =	70,0	27,83	27,20	27,79	
16H =	16	6,36	6,31	6,34	6,46
	251,5	100,00			

Da das Salz eine reichliche Menge Chlor enthält, so könnte man vermuthen, dass die Verflüchtigung kleiner Mengen von Chlorkupfer oder Chlorblei bei der Verbrennung eine Zunahme in den Resultaten des Wasserstoffes geben möchte, da ein Aequivalent des letztern nur eine Differenz von 0,37 Procent ausmache. Die erhaltenen Resultate stimmen indessen ziemlich genau mit einander überein, und da sie von den berechneten Zahlen nicht viel differiren, so bin ich sehr geneigt zu glauben, dass sechszehn die wahre Zahl der Wasserstoffaequivalente dieses Salzes ist; sie bestätigt sich ferner durch die Art und Weise, in welcher sich das Salz in der Hitze zerlegt. Eine ungefähr zwei Fuss lange, an dem einen Ende verschlossene Verbrennungsröhre wurde, ungefähr einen halben Zoll von ihrem verschlossenen Ende entfernt, rechtwinklig gebogen, so dass sie eine Art Retorte bildete. Eine gewisse Menge des Salzes wurde mit ein Wenig Wasser zu einem steifen Brei angerührt und in Erbsenform ausgerollt. Nach völligem Trocknen wurde die Masse in die kleine Retorte fallen gelassen; alsdann wurde Quecksilber in die Röhre gegossen, welche allmählich gefüllt, dann in einer Quecksilberwanne umgekehrt wurde. Das Quecksilber fiel ungefähr einen viertel Zoll in der Röhre herab, was von einer kleinen Menge Luft herrührte, die im Salz enthalten war. Der Retortentheil der Röhre wurde nur langsam über einer Weingeistlampe erhitzt, bis das Salz gänzlich zersetzt war. Das erzeugte Gas nahm fast die ganze Röhre ein, welche zwei Fuss Höhe hatte. Nach dem Erkalten der Röhre wurde eine kleine Menge Chlorwasserstoffsäure hineingebracht, welche das ganze Gas, mit Ausnahme einer drei viertel Zoll hohen Säule absorbirte, woraus hervorgeht, dass der Raum oberhalb des Quecksilbers gänzlich aus Ammoniakgas be-

stand. Da nun die Zersetzung dieses Salzes kein anderes Gas als Ammoniak und keine anderen festen Producte als Chlorammonium und Kobaltchlorür giebt, so kann das Salz nur 16 Aeq. Wasserstoff enthalten, denn

$$3Cl,2Co,5N,16H = 2CoCl + NH_4Cl + 4NH_3.$$

Würden 1 oder 2 Aequivalente Wasserstoff weniger darin enthalten gewesen sein, so wäre 1 Aequivalent Ammoniak in Wasserstoff und Stickstoff zerfallen, welche Chlorwasserstoff nicht condensirt hätte.

Nehmen wir daher die obigen Atomzahlen als die richtigen an, so schreiben wir zufolge Berzelius's Theorie über die copulirten Verbindungen die Formel dieses Salzes:

$$3(NH_4Cl) + 2(NH_2Co);$$

dies ist eine Verbindung von 3 Aequivalenten Chlorammonium mit 2 Aequivalenten eines Ammoniaks, in welchem 1 Aequ. Wasserstoff ersetzt ist durch Kobalt. Dieses Salz hat in der That den Character eines so zusammengesetzten Körpers. Es hat die Eigenschaften von Chlorammonium hinsichtlich der Form und des Geschmacks; andererseits ist die basische Eigenschaft der 2 Aequivalente Ammoniak gänzlich verschwunden, das Salz verhält sich gegen Reagenspapier vollkommen neutral. Diese Verbindung ist den merkwürdigen, von Gros und Reiset entdeckten Platinverbindungen analog, nur mit dem Unterschied, dass es, wenn man so sagen darf, eine Sesquiverbindung ist, in der 3 Aequivalente des Salzes mit 2 Aequivalenten der Copula verbunden sind.

Nach Graham's Vorschlag könnte man sich die Atome dieser Verbindung auf folgende Weise gruppirt denken:

$$Cl_3 \left\{ \begin{matrix} NH_2Co_2 \\ NH_3,NH_4 \\ NH_3,NH_4 \end{matrix} \right.$$

Hier stellt NH_2Co_2 ein Ammonium vor, in welchem 2 Aequivalente Wasserstoff durch 2 Aequivalente Kobalt ersetzt sind; während NH_3NH_4 ein Ammonium repräsentirt, in welchem 1 Aequivalent Wasserstoff durch Ammonium selbst vertreten wird, eben so wie der Wasserstoff des Ammoniaks in Wurtz's und Hofmann's Basen durch Aethyl, Methyl etc. vertreten wird. Oder:

$$ClN \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Co_2 \end{matrix} + 2ClN \right\} \begin{matrix} H_3 \\ NH_4 \end{matrix}$$

Die Verbindung würde dann betrachtet werden als ein Doppelsalz, welches aus einem Aequivalent eines Kobalt-Ammonium-Chlorids und aus 2 Aequivalenten eines Chlorammoniums zusammengesetzt wäre, in welchem das vierte Atom des Wasserstoffs durch Ammonium vertreten ist.

Diese eigenthümliche Verbindung hat die Eigenschaft, sich mit Platinchlorid und Quecksilberchlorid zu Doppelsalzen zu verbinden.

Doppelsalz mit Platinchlorid.

Setzt man eine warme Lösung des Salzes zu überschüssigem Platinchlorid, so schlägt sich ein seidenartig krystallinischer röthlicher Niederschlag zu Boden, welcher weniger löslich als das Salz selbst ist. Er kann dennoch gut mit Wasser gewaschen und auf dem Filter getrocknet werden.

Zwölf Gramm dieses Doppelsalzes wurden mit kohlensaurem Natron geschmolzen, in heissem Wasser gelöst und filtrirt, um Platin und Kobaltoxyd abzuscheiden. Die mit Salpetersäure neutralisirte und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällte Lösung gab 20,11 Grm. AgCl = 4,975 Cl = 41,6 Procent. Das abfiltrirte Platin und Kobaltoxyd wurde geglüht und mit kochender Chlorwasserstoffsäure behandelt. Dadurch wurde das Kobaltoxyd gelöst und 4,05 Platin = 33,75 Procent zurückgelassen.

18,59 Grm. des Doppelsalzes wurden durch Wasserstoff reducirt, sie gaben 8,06 = 43,35 Procent Metallgemisch, welches 9,60% Kobalt enthält. Dieses Doppelsalz besteht demnach aus einem Aequivalent der neuen Verbindung und aus 2 Aequivalenten Platinchlorid.

	Berechnet.		Gefunden.
5Cl =	248,5	42,12	41,60
2Pt =	256,2	33,43	33,75
2Co =	59	10	9,60
5N =	70		
16H =	16		

Die Formel davon ist

$$Cl_3 \left\{ \begin{matrix} NH_2Co_2 \\ 2(NH_3NH_4) \end{matrix} \right\} + 2PtCl_2$$

Wird dieses Salz durch die Hitze zerlegt, mit Königswasser

behandelt und der Ueberschuss der Säure verdampft, so krystallisiren aus der Auflösung breite orangebraune prismatische Tafeln, ohne dass eine Mutterlauge zurückbleibt. Dieses Salz ist ein Doppelchlorid von Platin und Kobalt, indem sich 2 Aequivalente des Platinchlorids mit 2 Aequivalenten des Kobaltchlorürs aus neuen Verbindungen vereinigt haben.

Doppelsalz mit Quecksilberchlorid. Es wird auf dieselbe Weise wie das vorhergehende Doppelsalz bereitet, indem man eine warme Lösung des Kobaltsalzes zu einem Ueberschuss von Quecksilberchlorid fügt; ein schwerer, seidenartiger Niederschlag bildet sich, er besteht aus kleinen rothen Nadeln. Diese werden auf einem Filter gesammelt, etwas mit kaltem Wasser gewaschen und aus einer warmen Auflösung umkrystallisirt, da das Doppelsalz ziemlich in heissem Wasser löslich ist.

15 Grm. auf dieselbe Weise wie das Platindoppelsalz mit kohlensaurem Natron geschmolzen, gaben 18,10 Grm. AgCl = 4,477 Cl = 29,84 Procent.

14,16 Grm. durch Wasserstoff reducirt, gaben 0,80 Kobalt = 5,65 Procent.

		Berechnet.		Gefunden.
9Cl	=	319,5	30,00	29,84
6Hg	=	600		
2Co	=	59	5,54	5,56
5N	=	70		
16H	=	10		

Dieses Doppelsalz enthält demnach auf 1 Aequivalent der Kobaltverbindung 6 Aequivalente Quecksilberchlorid.

$$Cl_3 \left\{ \begin{matrix} NH_2Co_2 \\ 2(NH_3NH_4) \end{matrix} \right\} + 6HgCl.$$

Frisch bereitetes Silberoxyd schlägt das Chlor aus der neuen ammoniakalischen Verbindung nieder, und es bleibt eine sehr alkalische rothe Auflösung zurück, welche nicht den geringsten Geruch nach Ammoniak hat. Stellt man sie wenige Stunden hin, so zersetzt sie sich, Ammoniak wird entwickelt und Kobaltoxydhydrat schlägt sich nieder. Die in Auflösung befindliche Verbindung stellt vor ihrer Veränderung die Basis der gegenwärtigen Klasse von Salzen vor. Sie ist ein Oxyd, von derselben Zusammensetzung, wie die des soeben beschriebenen

Chlorids, nur mit der Substitution von 3 Aequivalenten Sauerstoff für 3 Aequivalente Chlor:

Die Formel der neuen Kobaltbase ist $O_3 \left\{ \begin{matrix} NH_2Co_2 \\ NH_3NH_4 \\ NH_3NH_4 \end{matrix} \right.$

Das Studium dieser uud anderer ähnlicher Verbindungen des Kobalts werden unzweifelhaft unsre Ansichten über die Ammoniakverbindungen bedeutend erweitern.

Das Chlor des ursprünglichen Chlorids wird durch jedes Silbersalz entfernt, ein analoges Kobaltsalz, was die Säure des Silbersalzes enthält, wird gebildet und in Auflösung gehalten. Auf diese Weise wurde ich in Stand gesetzt ein Sulphat, Nitrat, Oxalat, Acetat und ein Carbonat der neuen Base zu erhalten. Aus dem Carbonat bereitete ich das Bromid und Jodid, welche die octaedrische Form des Chlorids besitzen, ebenfalls wenig in Wasser löslich sind und eine noch dunkler rothe Farbe haben. Im Bromid wurden 61,15 Procent Brom gefunden, nach der Berechnung sollten es 61,8 Procent sein.

Die Unlöslichkeit dieser ammoniakalischen Kobaltverbindungen in kochender Chlorwasserstoffsäure kann sehr vortheilhaft zur Darstellung chemisch reinen Kobalts und auch zur qualitativen Erkennung sehr kleiner Mengen Kobalts angewandt werden. Das gepulverte Erz oder sein Oxyd wird, um es zu reinigen, in Königswasser gelöst, mit Wasser verdünut, und zur Trennung der Gangart oder des unlöslichen Rückstandes filtrirt. Alsdann wird Chlorammonium in grossem Ueberschuss hinzugefügt und die Flüssigkeit mit Ammoniak gesättigt; sie wird dann in ein Glas gegossen und nach der bei der Bereitung der neuen Salze bereits beschriebenen Weise oxydirt. Während der Oxydation schlägt sich eine gewisse Menge der neuen Verbindung nieder, vorzüglich wenn die Auflösungen concentrirt sind, da sie in einer gesättigten Lösung von Chlorammonium unlöslich ist. Die Lösung hält noch eine gewisse Menge Kobaltsalz zurück; sie wird mit einem beträchtlichen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure gekocht, welche die vollständige Fällung der neuen Verbindung bewirkt und gleichzeitig alles Eisenoxyd oder die andern Oxyde, die durch Ammoniak mit niedergeschlagen wurden, auflöst. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit abgegossen und der gut mit angesäuertem Wasser aus-

gewaschene Niederschlag getrocknet. Bei Dunkelrothglühhitze zersetzt sich diese Verbindung und hinterlässt als Rückstand Kobaltchlorür, was etwas zersetzt aber absolut frei von jedem andern Oxyd ist. Dieses kann zur Darstellung reinen, metallischen Kobalts mit Wasserstoffgas reducirt werden.

Auf diese Weise gelang es mir vollkommen reines Kobalt unmittelbar aus dem Glanzkobalt von Tunaberg zu bereiten, welches ein Arsenio-sulphuret des Kobalts ist; ebenso kann man auch kleine Mengen Kobalt in verschiedenen Proben von Nickeloxyd auffinden.

Die vorhergehenden Resultate sind aus einer Arbeit über die ammoniakalischen Kobaltsalze hervorgegangen, mit denen ich mich in den letzten zwei oder drei Jahren beschäftigte. Fremy hat auch kürzlich angezeigt, dass er mit einer ausgedehnten Untersuchung derselben Klasse von Körpern beschäftigt ist; er hat einige allgemeine wichtige Resultate veröffentlicht. Dr. A. Genth scheint auch verschiedene Salze der in dieser Abhandlung beschriebenen neuen Base dargestellt zu haben, allein seine analytischen Resultate sind von den meinen gänzlich verschieden. Unter solchen Umständen wird das Vorstehende zur Förderung unsrer Kenntniss der Kobaltsalze beitragen.

L.

Ueber die Verbindungen der Kohlensäure und des Wassers mit dem Kupferoxyd.

Von

H. Rose.

(Ber. der Berl. Acad.)

Wenn man eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd durch kohlensaures Natron oder Kali aus concentrirten oder verdünnten Auflösungen in der Kälte fällt, so ist der Niederschlag erst voluminös und blau, wird aber durch längeres Stehen *und durchs* Auswaschen dichter und grün. Er hat dann die

Zusammensetzung des in der Natur vorkommenden Malachits, und besteht aus gleichen Atomen von neutralem kohlensauren Kupferoxyd und Kupferoxydhydrat ($\dot{C}u\ddot{C} + \dot{C}u\dot{H}$). Presst man hingegen den blauen Niederschlag ohne ihn auszuwaschen zwischen Löschpapier so lange aus bis er dasselbe nicht mehr benetzt, so behält er seine blaue Farbe, enthält dann aber noch kohlensaures Alkali, das durch die Einwirkung des Wassers ausgewaschen wird, wodurch die Verbindung wieder grün wird.

Vermischt man die Auflösungen des schwefelsauren Kupferoxyds und kohlensauren Alkalis mit einander, und kocht das Ganze, so wird noch mehr Kohlensäure ausgetrieben und der Niederschlag nimmt eine braun-schwarze Farbe an, zugleich aber zersetzt sich das entstandene schwefelsaure Alkali durch das kohlensaure Kupferoxyd. Die Fällung enthält daher bedeutende Mengen von Schwefelsäure, die durch Auswaschen mit heissem Wasser nicht von ihr entfernt werden können, und um so weniger Kohlensäure, je verdünnter die Auflösungen waren, und je länger das Kochen gedauert hat.

Auch der blaue durch zweifach-kohlensaures Alkali erzeugte Niederschlag wird durch Auswaschen mit Wasser grün, und von der Zusammensetzung des Malachits.

Die künstlich erzeugte Verbindung $\dot{C}u\ddot{C} + \dot{C}u\dot{H}$ kann bis 150° C. erhitzt werden, ohne sich zu verändern. Wird aber die Temperatur bis zu 200° C. gesteigert, so fängt sie an langsam sich zu zersetzen, aber es dauert sehr lange, bis das Gewicht nicht mehr abnimmt. Der Rückstand, der dann einen Gewichtverlust von 25 p. C. erlitten hat, ist von sammetschwarzer Farbe, und besteht aus Kupferoxyd, das aber noch eine kleine Menge Wasser enthält, welche mit grosser Hartnäckigkeit zurückgehalten wird, und erst beim Glühen entweicht. Dasselbe Hydrat des Kupferoxyds bildet sich auch, wenn das Kupferoxyd aus seiner Lösung durch einen Ueberschuss von Kalihydrat kochend gefällt worden ist. Nach dem Auswaschen enthält es Wasser, das erst bei der Rothgluht verjagt wird.

Aehnlich wie die künstlich dargestellte Verbindung $\dot{C}u\ddot{C} + \dot{C}u\dot{H}$ verhält sich auch der Malachit, nur mit dem Unterschiede, dass die Temperatur, bei welcher er sich zu zersetzen anfängt, um etwas höher ist. Denn bei 200° erleidet der Malachit nur

einen sehr geringen Gewichtsverlust, erst bei 220° C. fängt er an, wiewohl sehr langsam, sich zu zersetzen, bei 250° C. wird er braun und bei 300° C. schwarz. Der Rückstand besteht dann aus Kupferoxyd, das aber auch noch etwas Wasser enthält.

Während aber der Malachit bei einer Temperatur von von 200° C. noch nicht oder kaum zersetzt wird, kann er schon bei der Kochhitze des Wasser Kohlensäure verlieren, wenn man ihn im gepulverten Zustande mit Wasser kocht. Er verliert dann seine grüne Farbe, wird erst schmutzig grün und dann schwarz, während dabei reichlich Kohlensäure entwickelt wird.

Die Kupferlasur ($2\dot{C}u\ddot{C} + \dot{C}u\ddot{H}$) ist dem Malachit in dem Verhalten bei höherer Temperatur und gegen kochendes Wasser ähnlich. Im gepulverten Zustande erleidet sie bei 200° C. noch keinen Gewichtsverlust, der bei 220° C. und selbst bei 250° C. noch gering ist. Erst bei 300° wird sie in Kupferoxyd verwandelt, das aber noch Wasser enthält. Wird aber die gepulverte Kupferlasur mit Wasser gekocht, so treibt schon bei der Temperatur der Kochhitze das Wasser Kohlensäure aus, und zwar reichlicher als diess beim Kochen des Malachits mit Wasser der Fall ist, und die blaue Farbe des Wassers wird nach und nach schwarz. Die Kupferlasur verwandelt sich dabei aber nicht zuerst in Malachit. Durch langes Behandeln der Kupferlasur mit kaltem Wasser, oder selbst mit Wasser von 60 bis 80° C. wird dieselbe nicht verändert, verliert nicht Kohlensäure und verwandelt sich nicht im Malachit.

LI.

Ueber einige Verbindungen der Kohlensäure mit Kupferoxyd.

Von

H. Struve.

(Aus den Verh. der mineralog. Gesellsch. zu St. Petersburg vom Verf. mitgetheilt.)

In der Natur treffen wir, wie allgemein bekannt ist, zwei *verschiedene* Verbindungen von Kohlensäure mit Kupferoxyd an,

nämlich den Malachit $\dot{C}u\ddot{C} + \dot{C}u\dot{H}$ und die Kupferlasur $2\dot{C}u\ddot{C} + \dot{C}u\dot{H}$, von welchen wir bis jetzt nur die erstere Verbindung künstlich darstellen können. Aber gerade das Unvermögen der künstlichen Darstellung dieser zweiten Verbindung, d. h. der Auffindung der zur Hervorbringung dieses Salzes nothwendigen Bedingungen, und zwar einer Verbindung von so einfacher Zusammensetzung, erhöht das Interesse des Chemikers und Mineralogen für diesen Körper. Diese Frage veranlasste mich einige Versuche in dieser Richtung hin anzustellen und bin ich freilich nicht zum gewünschten Ziele gelangt, so glaube ich doch durch folgende Mittheilung einen nützlichen Beitrag zur Kenntniss der Verbindungen der Kohlensäure mit Kupferoxyd überhaupt zu geben.

Bis jetzt kannten wir folgende kohlensaure Salze in der Chemie, nämlich:

Malachit $\dot{C}u\ddot{C} + \dot{C}u\dot{H}$

Kupferlasur $2\dot{C}u\ddot{C} + \dot{C}u\dot{H}$

Salz nach Brunner $\dot{C}u\ddot{C} + \dot{C}u\dot{H} + \dot{H}$

Salz nach Favre $\dot{C}u\ddot{C} + 2\dot{C}u\dot{H}$.

Zu diesen füge ich zwei neue hinzu, nämlich:

$3(\dot{C}u\ddot{C} + \dot{C}u\dot{H}) + \dot{H}$

$2\dot{C}u\ddot{C} + 3\dot{C}u\dot{H} + 3\dot{H}$

und über die Darstellung derselben gedenke ich in folgender kleinen Abhandlung das Nothwendige mitzutheilen.

Nimmt man nach Brunner's Analyse an, dass, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd durch kohlensaures Kali oder Natron fällt, den erfolgten Niederschlag rasch sammelt und an der Luft trocknet, man eine Verbindung von folgender Zusammensetzung $\dot{C}u\ddot{C} + \dot{C}u\dot{H}\dot{H}$ erhält, so ist diese der Ausgangspunkt zur Darstellung beider anderen Salze.

Trägt man diesen Niederschlag, so lange er noch ganz feucht ist, in eine heisse, nicht concentrirte Lösung von doppelt kohlensaurem Natron ein, so verwandelt er sich augenblicklich in ein schweres grosskörniges grünes Pulver, das rasch zu Boden sinkt und durch ferneres Kochen der Lösung nicht verändert wird. Die Farbe dieser Niederschläge geht durch alle verschie-

denen Nuancen des Grüns hindurch und ist abhängig von der Concentration der Flüssigkeit. Hierbei löst sich nur sehr wenig vom Niederschlage in doppelt kohlensaurem Natron auf, so dass die Lösung nur eine schwach bläuliche Färbung annimmt. Der so erhaltene Niederschlag ist nicht krystallinisch, zeigt sich unter dem Mikroscope als aus lauter Kügelchen bestehend, die verschiedenartig aneinandergereiht sind.

Dasselbe Salz erhält man, wenn man die Verbindung von Brunner mit einer kochenden Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron behandelt.

Ebenso bildet sich dieser Niederschlag, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit einem Ueberschuss von doppelt kohlensaurem Natron versetzt und das Ganze so lange stehen lässt, bis der anfänglich voluminöse Niederschlag zusammengesunken ist.

Diese Verbindung, nach dem Trocknen an der Luft gab bei der Analyse folgende Werthe:

Analyse I. 1,8424 Grm. gaben 0,1927 oder 10,459% Wasser und 1,2959 oder 70,337% $\dot{C}u$.

— II. 2,863 Grm. gaben 2,000 oder 69,857% $\dot{C}u$.

— III. 1,3366 Grm. gaben 0,1418 oder 10,609 Wasser und 0,9458 oder 70,762% $\dot{C}u$.

— IV. 1,2403 Grm. gaben 0,1343 oder 10,828 Wasser und 0,8677 oder 69,959% $\dot{C}u$.

Diese Zahlen führen zu folgender Formel:

		berechnet	gefunden
$6\dot{C}u$	2979,6	70,032	70,226
$3\ddot{C}$	825,0	19,391	19,142
$4\dot{H}$	450,0	10,577	10,632
	4254,6	100,000	100,000

Diese Werthe wurden erhalten aus Salzen, die nach den oben angegebenen verschiedenen Bereitungsarten dargestellt worden waren.

Die Formel dieses Salzes stellt sich somit als folgende heraus:

$$3(\dot{C}u\,\ddot{C} + \dot{C}u\,\dot{H}) + \dot{H}$$

und unterscheidet sich von der des einfach basischen kohlen-

sauren Kupferoxyds oder von der des Malachits dadurch, dass auf 3 Atome dieser Verbindung noch 1 Atom Wasser kömmt. Dieses eine Atom Wasser verliert die Verbindung nach und nach beim Trocknen bei 100° und geht dann in die einfache Formel des Malachits über, dessen Zusammensetzung folgende ist:

$2\dot{C}u$	993,2	71,935
$\ddot{C}$	27,5	19,917
$\dot{H}$	112,5	8,148
	1380,7	100,000

Um mich zu überzeugen, dass diese Formel und Zusammensetzung immer diejenige des Malachits ist, führte ich zwei Analysen dieses Minerals aus.

Analyse I. Derber Malachit von der Gumeschewskischen Grube am Ural gab in 100 Theilen:

$$\dot{C}u = 72{,}115$$
$$\dot{H} = 8{,}811$$

Analyse II. Faseriger Malachit

$$\dot{C}u = 71{,}876$$

Beide Arten lösten sich in Ammoniak vollständig auf.

Die Darstellung der zweiten von mir als neu bezeichneten kohlensauren Verbindung ist nicht so einfach, bietet aber gerade dadurch ein viel grösseres Interesse dar.

Trägt man Brunner's Salz $\dot{C}u\ddot{C} + \dot{C}u\dot{H} + \dot{H}$ in eine sehr concentrirte Lösung von doppelt kohlensaurem Natron ein, so löst sich das Salz, wenn man das Ganze erwärmt, mit blauer Farbe auf und hat man einen Ueberschuss vom Salze hinzugegeben, so bleibt ein Theil als Kupferoxyd, das mehr oder weniger Kohlensäure enthält, zurück. Aus dieser concentrirten dunkeln Lösung, die sich durchs Kochen nicht verändert, krystallisirt beim Erkalten ein Salz in blauen prismatischen Krystallen heraus, die man von der Mutterlauge leicht trennen und dann durch verschiedene Schichten Fliesspapier trocknen kann. Dieses Salz ist unveränderlich im trocknen Zustande an der Luft, ja selbst über Schwefelsäure im luftleeren Raume kann es aufbewahrt werden, ohne Wasser und Kohlensäure zu verlieren. Mit Alkohol übergossen wird es nicht verändert, aber mit Wasser in Berührung tritt ziemlich schnell eine Zerlegung ein, wie ich weiter unten zeigen werde. Dieses Salz ist die Doppelver-

bindung von kohlensaurem Natron mit kohlensaurem Kupferoxyd und Wasser. Beim Glühen verliert es das Wasser und den Theil der Kohlensäure, der mit dem Kupferoxyd verbunden war; der Rückstand behält die frühere Krystallform bei, und hat nur eine dunkelschwarze Farbe angenommen. Die Analysen, die ich mit diesem Salze ausgeführt habe, entsprechen nicht so vollkommen den Anforderungen, da das Salz immer einen kleinen Ueberschuss von kohlensaurem Natron enthält, wodurch die Zahlenwerthe für Wasser, Kohlensäure und Kupferoxyd geringer ausfallen als die Theorie es verlangt.

Analyse I. 1,0751 Grm. Salz an der Luft getrocknet gaben 0,7054 oder 65,612% als Rückstand nach dem Glühen, in welchem 0,4135 oder 38,461% $\dot{Na}\ddot{C}$ enthalten waren.

Analyse II. 0,5975 Grm. Salz acht Tage lang über Schwefelsäure unter der Luftpumpe getrocknet, wobei es am Gewichte nichts verlor, gaben nach dem Glühen 0,392 oder 65,607% Rückstand, in welchem 0,164 oder 27,447% $\dot{Cu}$ enthalten waren.

Diese Werthe entsprechen folgender Formel:

$$\dot{Na}\ddot{C} + \dot{Cu}\ddot{C} + 3\dot{H}$$

	berechnet.		Gefunden. I.	II.
$\dot{Na}\ddot{C}$	= 662,2	— 37,385	— 38,461	
$\dot{Cu}$	= 496,6	— 28,036		27,447
$\ddot{C}$	= 275,0	— 15,525	34,388	34,388
$3\dot{H}$	= 337,5	— 19,054		
	1771,3			

Die Formel für dieses Doppelsalz stimmt im Wassergehalt nicht mit derjenigen überein, die Prof. Kühn*) gefunden haben will. Prof. Kühn giebt aber nicht die Zahlenwerthe seiner Analysen an, sondern führt nur die Formel an

$$\dot{Na}\ddot{C} + \dot{Cu}\ddot{C} + 5\dot{H}$$

Die Richtigkeit meiner Formel für das eben beschriebene Salz bestätigt sich noch auf eine schöne Weise durch das Verhalten desselben zu Wasser:

Uebergiesst man die trocknen Krystalle dieses Salzes mit Wasser, so tritt sehr bald, schon bei gewöhnlicher Zimmer-

*) *Annalen* der Chemie und Pharm. 1850. LXXIII. 84.

temperatur, eine Entwicklung von Kohlensäure ein, die je nach der Quantität des Salzes kürzere oder längere Zeit hindurch dauert. Dabei verlieren die Krystalle ihren Glanz und die blaue Farbe, indem sie ohne ihre Form zu verändern matt werden und eine mehr oder weniger grünblaue Färbung annehmen. Diese Zersetzung geschieht bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam und dauert, wenn man einige Grammen des Salzes der Zersetzung unterwirft, über acht Tage. Alsdann tritt vollkommene Ruhe ein; im Wasser findet man kohlensaures Natron gelöst, das nur Spuren von kohlensaurem Kupferoxyd aufgelöst hat, während auf dem Boden des Gefässes das neu gebildete kohlensaure Salz sich abgelagert hat. In zwei Versuchen führte ich diese Zerlegung quantitativ aus und erhielt folgende Werthe:

Versuch I. 0,577 Grm. Doppelsalz gaben einen Rückstand 0,243 oder 42,114%.

Versuch II. 3,5241 Grm. Doppelsalz gaben einen Rückstand 1,462 oder 41,485% und die Lösung gab nach dem Abdampfen und Glühen 1,3075 oder 37,101% $\dot{Na}\ddot{C}$.

Bei der Untersuchung der so gebildeten unlöslichen Verbindung erhielt ich:

Analyse I. 0,2385 Grm. Salz, aus dem ersten Versuche erhalten, gaben nach dem Glühen 0,1595 oder 66,876% $\dot{C}u$.

Analyse II. 1,0124 Grm. Salz, aus dem zweiten Versuche, gaben 0,6842 oder 67,582% $\dot{C}u$ und 0,1864 oder 18,411% Wasser.

Aus diesen Werthen berechne ich die Formel:

$5\dot{C}u$	= 2483,0	— 66,963	— 66,876	67,582
$2\ddot{C}$	= 550,0	— 14,832		
$6\dot{H}$	= 675,0	— 18,215		18.411
	3708,0	100,000		

Somit lässt sich dieses basische Salz unter folgender Form schreiben:

$$2\dot{C}u\ddot{C} + 3\dot{C}u\dot{H} + 3\dot{H}$$

Die Zerlegung des Natrondoppelsalzes muss hiernach so erfolgen:

$$5 \text{ Atome } \dot{N}a\ddot{C} + \dot{C}u\ddot{C} + 3\dot{H} \text{ zerfallen in } \begin{cases} 5\dot{C}u + 2\ddot{C} + 6\dot{H} \\ 5\dot{N}a\ddot{C} \\ 3\ddot{C} \\ 9\dot{H} \end{cases}$$

und dieses in Zahlenwerthen ausgedrückt giebt, dass 100 Theile des Doppelsalzes 41,867 Theile des unlöslichen neuen Salzes geben müssen, was gut mit den Versuchen übereinstimmt. Ich fand nämlich, wie oben schon angegeben, im Durchschnitt aus beiden Versuchen 41,799. — Beide Salze, sowohl das Natrondoppelsalz, als auch das basisch kohlensaure Kupferoxyd, zerlegen sich beim Kochen mit Wasser nach und nach, indem Kohlensäure entweicht und zuletzt reines schwarzes Kupferoxyd als unlöslich nachbleibt.

Das dem Natronsalze entsprechende Kalidoppelsalz zu erhalten ist mir nicht gelungen, so dass ich darüber nur wenig angeben kann. Behandelt man das kohlensaure Kupfersalz von Brunner in der Wärme mit einer concentrirten Lösung von doppeltkohlensaurem Kali, so erhält man auch hier eine dunkelblaue Lösung, aus der aber nach dem Erkalten nichts herauskrystallisirt. Dampft man diese Lösung an der Luft langsam ab, so bilden sich zuerst Krystalle von saurem kohlensaurem Kali und später erst ein Gemenge vom Kupferdoppelsalze mit kohlensaurem Kali, welche Salze durch oftmalige Krystallisationen von einander nicht zu trennen sind.

Schliesslich kann ich nicht umhin meine Zweifel auszusprechen gegen die grosse Reihe von kohlensauren Kupferoxyd-Verbindungen, die der Prof. Kühn in der schon oben erwähnten Abhandlung aufgeführt hat und analysirt haben will. Es ist Schade, dass Prof. Kühn in jener Arbeit sich nicht die Zeit und Mühe gegönnt hat, etwas umständlicher und mit Zahlenwerthen belegt, seine neuen Facta zu begleiten; denn was helfen uns solche blosse Formeln, deren Richtigkeit wir beim Durchstudiren der Arbeit zu entscheiden nicht im Stande sind. Ich bin der Ansicht, dass Prof. Kühn Gemenge einiger weniger bestimmter, vielleicht nur der oben genannten Verbindungen untersucht hat.

Im Zusammenhange mit den von mir so eben beschriebenen *Salzen* steht folgender Versuch, den ich hier als Anhang

mittheile, obgleich er erst der Anfang einer grösseren Reihe ähnlicher Versuche ist, die zur Lösung der Frage, „in welcher Art und in welchem Verhältnisse gehen die Erscheinungen der chemischen Zersetzung zwischen verschiedenen Salzen vor sich, wenn man die Salze der Einwirkung der Endosmose unterwirft" von mir unternommen worden sind.

In ein Glas mit breiter Oeffnung gab ich eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, und stellte in dieselbe eine Glasröhre von $^1/_2$ Zoll im Durchmesser, die unten durch eine Blase geschlossen war, in der sich saures kohlensaures Natron und Wasser befand, doch so, dass ein Theil des Salzes unaufgelöst auf der Blase lag. Der Stand der Flüssigkeiten im äusseren und im inneren Glase waren gleich, und so vorbereitet überliess ich das Ganze, bei gewöhnlicher Zimmertemperatur und gegen Staub geschützt, der Ruhe.

Die Erscheinungen der Endosmose und Exosmose traten bald ein; zuerst bemerkte ich, dass die Flüssigkeit im innern Glase stieg und zwar so lange, bis das saure kohlensaure Natron aufgelöst war, wobei die Flüssigkeit eine schwach bläuliche Farbe annahm. Darauf lagerte sich ein grün-bläulicher Niederschlag auf der äusseren Seite der Blase ab, der nach und nach die ganze Blase incrustirte, so dass hierdurch die fernere Bildung dieses unlöslichen Salzes sehr verlangsamt wurde. Während dieser Absonderung beobachtete ich weder im innern noch im äussern Glase eine Entwicklung von Kohlensäure. Unter diesen Bedingungen und mit diesen Erscheinungen dauerte der Versuch $2^1/_2$ Monate, wo ich hin und wieder nur die verdunstete Wassermenge ersetzte, um immer dieselbe Concentration der Flüssigkeiten zu unterhalten. Bei der Unterbrechung dieses Versuches nahm ich das innere Glas heraus, spülte das Glas von der anhängenden Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd gut ab, entfernte den Inhalt des Glases und nahm dann mit Hülfe eines Platinspatels den auf der Blase gebildeten Niederschlag ab. Dieser Absatz wurde sorgfältig mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen an der Luft gab er, der Analyse unterworfen, 70,91% Cu und entspricht somit dem von mir im Anfange der Abhandlung beschriebenen Salze, dessen Formel folgende ist:

$$3(\dot{C}u\ddot{C} + \dot{C}u\dot{H}) + \dot{H}.$$

Während dieses Salz sich auf der äussern Seite der Blase bildete, krystallisirte auf der innern Seite der Blase nach und nach, das Doppelsalz von kohlensaurem Kupferoxyd und kohlensaurem Natron heraus, und zwar in einzelnen gut ausgebildeten Krystallen, die viel grösser als diejenigen sind, die ich nach der oben beschriebenen Methode erhielt.

XLII.

Ueber die Benutzung des molybdänsauren Ammoniumoxyds als Reagens für Phosphorsäure.

Von

H. Struve.

Im Jahre 1848 beschrieben Svanberg und ich*) in unserer Abhandlung „über einige Verbindungen des Molybdäns und über das Atomgewicht desselben" in dem molybdänsauren Ammoniumoxyd ein neues sehr empfindliches Reagens auf Phosphorsäure und zeigten, dass man mit Hülfe dieses Reagens in allen Feldspatharten die Gegenwart der Phosphorsäure nachweisen könnte.

Bald darauf wurde dieses Reagens von verschiedenen Chemikern benutzt und mit demselben in einer grossen Reihe der verschiedensten Mineralien das Vorkommen der Phosphorsäure dargelegt. So zeigte H. Rose**), dass in allen, und vorzüglich in den Apatit haltigen Basalten, immer Phosphorsäure nachzuweisen sei. Dann legte Heidepriem***) bei der Untersuchung des Nephelinfelses im Löbauer Berge dar, dass er bei der Prüfung einer ganzen Reihe von Gebirgsarten aus den verschie-

*) J. f. p. Ch. 1848. Bd. 44. S. 257.

**) Pogg. Ann. 1849. Bd. 78. S. 217.

***) J. f. p. Ch. 1850. Bd. 50. S. 511.

densten Formationen immer die Phosphorsäure vermittelst molybdänsauren Ammoniumoxyds entdecken konnte. Als besonders reich an Phosphorsäure fand er die Basalte und Dolerite, aber auch im Granit, Syenit und anderen Gesteinen und in der Lava vom diesjährigen Auswurf des Vesuvs entdeckte er diese Säure.

Marchand und Scheerer*) in ihrer Arbeit über das Aequivalent des Magnesiums, fanden im reinsten Magnesit von Frankenstein Spuren von Phosphorsäure.

Schliesslich fand Rammelsberg**) fast in allen Turmalinen Spuren von Phosphorsäure. Durch die Benutzung dieses neuen Erkennungsmittels der Phosphorsäure von den oben angeführten Chemikern, ist die Brauchbarkeit und Güte des Reagens aufs unzweideutigste dargelegt, und zu gleicher Zeit gezeigt worden, wie sehr die Phosphorsäure in der Natur verbreitet ist.

Da ausserdem nun noch die Phosphorsäure eine so überaus wichtige Rolle im Haushalte des vegetabilischen und animalischen Lebens spielt und da das Gedeihen alles Organischen von dem Vorhandensein der Phosphorsäure abhängig ist, so ist es dem Mineralogen, Agronomen und Physiologen von der grössten Wichtigkeit und hohem Interesse, ein einfaches Mittel zu haben, um sich rasch und mit Leichtigkeit von dem Vorhandensein oder dem Fehlen des Phosphors oder der Phosphorsäure überzeugen zu können.

Diese Gründe veranlassten mich zu folgender Mittheilung über die Anwendung des molybdänsauren Ammoniumoxyds als Erkennungsmittel für Phosphorsäure. Ist die Substanz, die man auf einen Gehalt an Phosphorsäure prüfen will, in Wasser oder Salzsäure löslich, so löst man sie in der möglichst kleinsten Quantität eines dieser Lösungsmittel auf, füge dann einen Ueberschuss einer gesättigten Lösung von molybdänsaurem Ammoniumoxyd hinzu und darauf einen Ueberschuss an Salzsäure, bis der am Anfange sich ausscheidende weisse Niederschlag wieder verschwunden ist. Enthält nun die zu prüfende Substanz Phosphorsäure, so bildet sich entweder augenblicklich oder nach einigen Augenblicken ein gelber Niederschlag, der aus

*) J. f. p. Ch. 1850. Bd. 50. S. 401.

**) Pogg. Ann. 1850. Bd. 80. S. 449.

einer Verbindung von Phosphorsäure, Molybdänsäure, Ammoniak und Wasser besteht, und der in Säuren fast ganz unlöslich ist. Sollte sich aber in der Flüssigkeit, nach dem Zusatz von Salzsäure, kein Niederschlag einstellen und nimmt die Lösung nur eine gelbe Färbung an, so ist schon dieses ein hinreichendes Zeichen der Gegenwart von Spuren der Phosphorsäure. In einem solchen Falle hat man aber nur nöthig die gelbe Lösung etwas zu concentriren, indem sich alsdann der gelbe Niederschlag ausscheidet.

Ist die zu prüfende Verbindung in der Säure unlöslich, wie zum Beispiel die meisten Silicate, so muss man sie vorher mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron schmelzen, die Kieselerde abscheiden und die Lösung, wie oben angegeben, auf Phosphorsäure prüfen. In solchen Fällen ereignet es sich, dass die Reaction auf Phosphorsäure nicht deutlich genug sich zeigt und, um sicherer zu sein, muss man dann folgenden Weg einschlagen. Enthält die kieselsaure Verbindung Thonerde oder Thonerde und Eisenoxyd, so muss man diese Basen durch Ammoniak fällen und dann diesen Niederschlag auf den Gehalt an Phosphorsäure prüfen. Die Gegenwart des Eisenoxyds verhindert nicht die oben besprochenen Erscheinungen der Reaction.

Ist aber in der zu untersuchenden Flüssigkeit keine Thonerde vorhanden, so muss man erst eine Thonerdelösung hinzusetzen, dann durch Ammoniak die Thonerde fällen und darauf den gesammelten Niederschlag prüfen. Tritt bei der Prüfung eines solchen Niederschlags nicht die Reaction auf Phosphorsäure ein, so kann man von der Abwesenheit der Phosphorsäure überzeugt sein.

Gebraucht man aber zur Abscheidung der kleinen Quantitäten Phosphorsäure eine Thonerdelösung, so muss man nur ja nicht vernachlässigen, erst diese Lösung auf einen Gehalt an Phosphorsäure zu prüfen. Eine Lösung von gewöhnlichem Alaun darf man hierzu nicht anwenden, da der Alaun, wie er im Handel vorkommt, immer Spuren von Phosphorsäure enthält. Ich habe sehr verschiedene Alaunsorten hierauf geprüft und immer in denselben die Gegenwart der Phosphorsäure darlegen können. Diese Verunreinigung des Alauns ist sehr leicht zu

erklären, indem alle Alaunsteine eine bedeutende Quantität Phosphorsäure enthalten.

Die Empfindlichkeit des molybdänsauren Ammoniumoxyds als Reagens auf Phosphorsäure kann man noch in folgender Weise erhöhen:

Man löse die zu prüfende Substanz in einer geringen Quantität Salzsäure auf, füge alsdann von molybdänsaurem Ammoniumoxyd hinzu und nun einen Ueberschuss von Essigsäure. Enthielt die Lösung Phosphorsäure, so nimmt sie eine dunkelgelbe Farbe an. Giebt man nun einige Tropfen Salzsäure hinzu, so bildet sich fast augenblicklich der gelb gefärbte Niederschlag, wodurch sehr geringe Spuren von Phosphorsäure entdeckt werden können. Sollten sich aber in der zu prüfenden Flüssigkeit nur so geringe Spuren von Phosphorsäure finden, dass nach dem Zusatz von Essigsäure und Salzsäure, die Lösung keine gelbe oder gelbliche Färbung annimmt, so muss man nur die Lösung erwärmen. Sind die kleinsten Spuren von Phosphorsäure vorhanden, so nimmt die Lösung beim Erwärmen eine gelbliche Färbung an, die nach dem Erkalten wieder verschwindet.

Wodurch die Gegenwart der Essigsäure die Empfindlichkeit des Reagens, so bedeutend erhöht, kann ich nicht erklären.

Zur Bestimmung der Empfindlichkeit der oben beschriebenen Reaction führte ich folgenden Versuch aus:

Ich fällte eine Lösung von phosphorsaurem Natron durch schwefelsaure Magnesia und Ammoniak, sammelte das erhaltene Salz auf einem Filter und wusch es so lange mit Wasser, dem einige Tropfen Ammoniak hinzugesetzt waren, aus, bis beim Eindampfen einer kleinen Probe auf einem Platinblech kein Rückstand mehr blieb. Darauf setzte ich das Auswaschen ziemlich lange fort.

So überzeugt von der Reinheit des Niederschlags, sammelte ich eine kleine Quantität des Filtrats in einem besonderen Glase und prüfte diese Flüssigkeit vermittelst molybdänsauren Ammoniumoxyds, Essigsäure und Salzsäure auf einen Gehalt an Phosphorsäure. Ein Niederschlag bildete sich nicht in der Lösung, doch nahm sie eine gelbliche Färbung an, die beim Erwärmen viel deutlicher wurde. Hieraus können wir ungefähr

die Empfindlichkeit der Reaction bestimmen. Fresenius zeigte, dass ein Theil des phosphorsauren Doppelsalzes sich in 45000 Theilen Wasser, das etwas Ammoniak enthalte, auflöse. Somit können wir in Flüssigkeiten, die nur 0,0045 Theile Phosphorsäure enthalten, die Gegenwart dieser Säure aufs Unzweideutigste darlegen.

Nachdem ich dieses über die Auffindung von Phosphorsäure in der Versammlung der mineralogischen Gesellschaft vorgetragen hatte, erhielt ich die neue Ausgabe von Heinrich Rose's Handbuch der analytischen Chemie.

In diesem Werke finden wir das molybdänsaure Ammoniumoxyd als das empfindlichste Reagens für Phosphorsäure aufgenommen, doch mit der Bemerkung, dass nur *c* Phosphorsäure und die Salze derselben diese Reaction hervorbringen können. Die andern Modificationen der Phosphorsäure geben mit dem molybdänsauren Ammoniak nur dann den gelben Niederschlag, wenn sie durch die hinzugesetzte Salpetersäure in *c* Phosphorsäure verwandelt werden. Dieses geschieht bekanntlich in der Kälte oft sehr langsam und unvollständig.

Dieser Erscheinung kann auch ich beistimmen, doch nur mit dem Unterschiede, dass die Umänderung der a und b Phosphorsäure oder phosphorsauren Verbindungen selbst in der Kälte immer so rasch, wenn gteich unvollständig vor sich gehen, dass die Reaction immer nach einigen Minuten sich einstellt. Zur Verdeutlichung dieser Erscheinung kann man leicht in folgender Weise verfahren:

Man bereite sich mit dem Löthrohre auf Platindraht eine Perle vom Phosphorsalz, löse diese im Wasser, das man recht kalt anwenden muss, und prüfe diese Lösung mit Salzsäure und molybdänsaurem Ammoniumoxyd auf Phosphorsäure. Man muss beim Zusetzen der Salzsäure nur jede Erwärmung vermeiden. Es bildet sich in diesem Falle kein Niederschlag, noch nimmt die Lösung eine gelbe Färbung an. Nach einigen Minuten fängt aber der gelbe Niederschlag sich auszuscheiden an.

Svanberg und ich versuchten, wie wir in der oben angegebenen Arbeit gezeigt haben, ob nicht auch andere Säuren dieselbe Eigenschaft hätten, mit der Molybdänsäure in Säuren unlösliche Verbindungen zu geben. Viele Versuche führten uns

zu der Ansicht, dass diese Eigenschaft nur der Phosphorsäure zukäme.

Heinrich Rose führt nun in seinem Handbuche der analytischen Chemie an:

„Keine andere Säure, ausser noch Arseniksäure, zeigt gegen das molybdänsaure Ammoniak ein ähnliches Verhalten. Die Arseniksäure ist aber selbst in kleinen Mengen leicht von der Phosphorsäure zu unterscheiden".

Diesem Ausspruch kann ich so ganz unbedingt nicht beistimmen, indem die Reaction mit Arseniksäure nur dann eintritt, wenn man als Säure, zur Zersetzung des molybdänsauren Ammoniumoxyds, Salpetersäure anwendet. Mit Salzsäure und Schwefelsäure bin ich nicht im Stande gewesen ähnliche Erscheinungen zu erzeugen.

XLIII.

Ueber die Bestimmung des Broms.

Von

L. Figuier.

(*Ann. de chim. et de phys. XXXIII, Novbr. 1851, 303.*)

Die Bestimmung des Broms bei Gegenwart von Chlor ist eine der schwierigsten Aufgaben der analytischen Chemie. Die Analogien, welche die Verbindungen des Broms und Chlors darbieten, sind fast vollständig.

Die Löslichkeit und die Unlöslichkeit ihrer Verbindungen ist fast genau die nämliche, es wird daher fast unmöglich, beide Körper durch die Bildung unlöslicher Niederschläge von einander zu trennen.

Die verschiedenen vorgeschlagenen Trennungsarten bieten selbst dann Schwierigkeiten dar, wenn das Brom im Verhältniss zum Chlor überwiegend ist, sie werden aber bedeutend gesteigert, wenn, wie es am gewöhnlichsten der Fall ist, im Verhältniss zum Chlor nur sehr geringe Mengen von Brom zugegen sind. Letztern Fall finden wir bei den Mineralwässern,

Meerwasser, salzigen Seen, in dem Rückstande der Seelen u. s. w. Hier ist die Anwendung der gewöhnlichen analytischen Methoden fast illusorisch. Da ich mich mehrmals in dem Falle befand, letztre Thatsache wahrzunehmen, so dachte ich daran, ein analytisches Verfahren aufzusuchen, nach welchem es möglich wäre, kleine Mengen Brom mit Leichtigkeit zu bestimmen. Ich glaube diese Aufgabe durch die Anwendung einer *titrirten Lösung von Chlor* gelöst zu haben. Ich verdanke dieses Mittel dem Rathe Balard's. Es boten sich mir aber mehrere Schwierigkeiten dar. Wie sollte man genau den Augenblick erkennen, in welchem das Brom durch das Chlor aus der Verbindung abgeschieden ist, da hier keine Bildung eines Niederschlags folgt? Die Beobachtung einer in dieser Hinsicht wichtigen Thatsache machte es mir möglich, dieses Hinderniss zu beseitigen. Wenn man eine gesättigte wässerige Auflösung von Brom, welche stark gelb gefärbt ist, einige Minuten sieden lässt, so verschwindet das Brom allmählich ganz und die Flüssigkeit wird vollkommen farblos. Durch diese Thatsache wird man in den Stand gesetzt die Analyse der Bromüre durch eine Auflösung von Chlor auszuführen. Wird ein Bromür durch Chlor zersetzt, so nimmt die Flüssigkeit durch das in Freiheit gesetzte Brom eine intensiv gelbe Farbe an; beim Kochen dieser Flüssigkeit entweicht nach einigen Minuten alles Brom und sie wird farblos. Durch erneuertes Zugiessen von Chlor und Wiederholung derselben Behandlung wird das Brom vollständig abgeschieden, und man erkennt den Sättigungspunct, wenn beim neuen Zusatz von Chlor die Flüssigkeit nicht mehr gelb wird.

Dieses analytische Verfahren war demnach im Principe anwendbar; es blieb noch übrig einige Hindernisse zu beseitigen, welchen die Ausführung begegnet.

Ich musste zuerst wissen, wie weit die Genauigkeit der Analyse bei Anwendung einer titrirten Chlor-Flüssigkeit gehe. Alle Chemiker glauben, dass eine Auflösung von Chlor in Wasser sehr schnell zersetzt werde. Ich musste mir demnach Gewissheit verschaffen, ob diese Zersetzung so rasch erfolge, und ob die Haltbarkeit der titrirten Lösung hinreichend gross sei, um ihr volles Vertrauen als analytisches Mittel schenken zu können. Der Versuch zeigte mir, dass, wenn die Chlorauflösung in einem mit schwarzem Papier umwickelten Glase vor dem Lichte ge-

schützt wird, die Zersetzung des Wassers zu langsam vor sich geht, als dass man sie berücksichtigen müsste. Ich nahm eine Auflösung von 5 Decigrm. Bromnatrium, und zersetzte sie vollständig mit 115 Theilen einer in einer Bürette befindlichen Chlorauflösung; der Versuch wurde vier und zwanzig Stunden nachher mit derselben Menge Salz, mit derselben Chlorlösung wiederholt, und ich hatte 122 Theile nöthig. Ein etwas verdünnteres Chlorwasser wurde etwas schneller zersetzt. 5 Decigrm. Bromnatrium erforderten 260 Theile Chlorlösung; beim Wiederholen des nämlichen Versuches vier und zwanzig Stunden nachher, gebrauchte ich 295 Theile. Diese Resultate bewiesen, dass die Zersetzung zu langsam ist, als dass sie die Anwendung der titrirten Chlorflüssigkeit hindern könnte. Wenn die Flüssigkeit im Augenblick ihrer Anwendung titrirt wird, so kann der Verlauf von ohngefähr einer halben Stunde, während welcher der Versuch dauert, keinen Einfluss auf das Resultat der Analyse ausüben. Wenn ich mehrere Analysen auf einmal auszuführen hatte, die mehrere Stunden in Anspruch nahmen, so wandte ich die Vorsicht an, die Chlorflüssigkeit zu Anfang und zu Ende der Versuche zu titriren, und das Mittel beider Zahlen zu nehmen. Die Differenz beider Resultate, welche im Verlauf einiger Stunden erhalten wurden, war gering genug, um sie vernachlässigen zu können. Die Gewichtsmengen, auf die Bromverbindung bezogen, gaben nur Differenzen von Zehntel Milligrammen.

Die Theorie zeigt uns, dass zum Titriren der Chlorauflösung irgend ein lösliches Bromür angewendet werden kann; demnach kann eine mit Bromnatrium titrirte Chlorflüssigkeit nicht allein wieder zur Bestimmung des Bromnatriums, sondern auch zu der der aequivalenten Mengen von Bromkalium, Brommagnesium u. s. f. dienen. Ich habe dies durch verschiedene Versuche bestätigt gefunden.

Die Mutterlaugen der Salinen, in denen man das Brom aufsucht, haben bisweilen eine alkalische Reaction. Die Reaction können sie übrigens im Verlauf der Analyse erhalten, wenn z. B. Meerwasser, Mineralwässer, welche Chlor- und Brommagnesium enthalten, zur Trockne verdampft werden. Das Chlormagnesium zersetzt sich in der Wärme, Chlorwasserstoffsäure wird in Freiheit gesetzt, und in der Flüssigkeit bleibt basisches Salz zurück. Dieser Rückstand würde eine Fehler-

quelle bei Anwendung titrirter Chlorlösungen werden; denn die kleine Menge Magnesia oder basischen Salzes, welche im Gemenge enthalten ist, würde eine gewisse Menge Chlor absorbiren, und dieses würde fälschlicherweise den zersetzten Bromverbindungen zugeschrieben werden. Um diese Fehlerquelle zu umgehen, muss die Flüssigkeit angesäuert werden. Hier stellt sich aber eine andere Befürchtung heraus; es könnte durch die angewandte Säure Bromsalz zersetzt und Bromwasserstoffsäure abgeschieden werden, welche den Verlust einer gewissen Menge Broms veranlassen möchte.

Der Versuch zeigte mir, dass beim Ansäuren der Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure, das Resultat keineswegs beeinträchtigt wird. Ich zersetzte 3 Decigrm. vollkommen neutrales Bromnatrium, durch titrirte Chlorlösung, und ich gebrauchte davon 118 Theile. Bei Wiederholung des nämlichen Versuchs unter Zusatz von zehn Tropfen Chlorwasserstoffsäure erhielt ich genau dasselbe Resultat wie in der neutralen Flüssigkeit. Man kann demnach die zu prüfende Flüssigkeit mit acht oder zehn Tropfen Chlorwasserstoffsäure ansäuren. Nur ist es gut, auch das Bromnatrium anzusäuren, welches zur Titrirung des Chlors dient.

Ich stellte mit verschiedenen Mischungen, mit verschiedenen Verhältnissen von Bromüren, Versuche an und ich erhielt mit Leichtigkeit genaue Resultate.

Was den Grad der Genauigkeit dieser Methode betrifft, so mögen folgende Thatsachen die Beweise liefern. Wenn 5 Milligrm. geschmolzenes Bromkalium in Wasser gelöst werden, so färbt verdünntes Chlor die Flüssigkeit stark gelb; diese Färbung verschwindet beim Kochen, wird aber durch neuen Zusatz von Chlor wieder hervorgebracht. Wenn 5 Milligrm. Bromkalium anstatt in reinem Wasser, in mit Salzen gesättigtem Wasser gelöst werden, so giebt das Chlorwasser keine so deutliche Reaction, wohl aber bei Anwendung von 1 Centigrm. Bromkalium. Ich löste 45 Grm. ganz reines Kochsalz in destillirtem Wasser und fügte dieser Flüssigkeit 1 Centigrm. Bromkalium hinzu. Die Flüssigkeit wurde mit Chlorwasser stark gelb, die Färbung verschwand beim Kochen, um bei Zusatz von Chlor von Neuem zu erscheinen. Es kann demnach 1 Centigrm. Bromkalium in einer salzigen Flüssigkeit mit Leichtigkeit bestimmt werden.

Ausführung der Analyse. — Man beginnt mit der Darstellung einer Auflösung von Bromnatrium. Ich bediene mich gewöhnlich einer Auflösung von 2 Grm. Bromnatrium in 400 C. C. Wasser. 100 C. C. dieser Lösung enthalten demnach 5 Decigramm Bromnatrium. Diese Flüssigkeit dient zum Titriren der Chlorflüssigkeit im Augenblick der Analyse. Zu diesem Zweck fügt man zu 100 C. C. der Bromnatriumlösung einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure, und bestimmt dann das Volumen der in einer 100theiligen Bürette enthaltenen Chlorlösung, welche nöthig ist um das Bromsalz zu zersetzen. Die Bürette ist mit einem Kork verschlossen, um das Entweichen des Chlors zu verhindern, und wird während des Gebrauchs mit schwarzem Papier umwickelt. Beim Zusatz der Chlorlösung zu der in einem Kochkolben befindlichen Normallösung von Bromnatrium färbt sich die Flüssigkeit durch das freiwerdende Brom stark gelb. Die Flüssigkeit des Kolbens wird dann zum Sieden erhitzt, und nach drei Minuten langem Kochen wird die Flüssigkeit vollkommen farblos.

Sie wird alsdann vom Feuer entfernt, eine bis zwei Minuten abkühlen gelassen, und vom Neuem mit Chlor versetzt. Das Kochen und überhaupt dieselbe Behandlung wird so oft wiederholt, bis die zur Zersetzung der Normalflüssigkeit verbrauchte Anzahl der Theile der Chlorflüssigkeit annähernd bestimmt ist. Dieselbe Operation wird alsdann nochmals wiederholt, um dann genau den Gehalt der Normallösung zu bestimmen.

Nachdem der Gehalt des Chlorwassers genau bestimmt worden ist, schreitet man zur Bestimmung des in einer zu analysirenden Flüssigkeit enthaltenen Broms. Hierbei wird genau auf dieselbe Weise verfahren, wie beim Titriren des Chlorwassers. Es sind eben so wie bei diesem zwei Wiederholungen des Versuches nöthig. Die Mineralwässer werden vorher concentrirt. Ist die Anzahl der verbrauchten Chlorgrade bekannt, so hat man die Elemente zur Berechnung der Analyse.

Dieses Verfahren verbindet mit der Schnelligkeit auch Bequemlichkeit, und ausserdem noch den Vortheil, dass nicht allein die Menge des Broms bestimmt wird, sondern dass auch gefunden werden kann, in welchem Zustande sich das Brom im Mineralwasser befindet, was nach den bis jetzt bekannten Methoden nicht ermittelt werden konnte. Dieses kann aus folgenden ersehen werden.

Es ist bekannt, dass das Brommagnesium, ebenso wie das Chlormagnesium, beim Verdampfen seiner wässerigen Lösung zur Trockne einen Theil seines Broms verliert, indem es sich mit dem Wasser zersetzt und Bromwasserstoffsäure frei macht. Letztere Erscheinung kann zur Aufklärung der Frage, ob das Brom im Mineralwasser an Natrium allein oder an Magnesium gebunden war, benutzt werden. Zu diesem Zweck sind zwei Operationen nöthig. Erstens wird durch die titrirte Chlorauflösung die Menge des Broms bestimmt, welche im Mineralwasser vorhanden ist. Alsdann wird eine der vorigen gleiche Menge Mineralwasser zur Trockne verdampft. Hierdurch verliert das etwa vorhandene Brommagnesium durch Zersetzung mit Wasser einen Theil seines Broms, als Bromwasserstoffsäure. Um so vollständig als möglich das Brommagnesium zu zersetzen, wird der erhaltene Rückstand nochmals mit Wasser befeuchtet und von Neuem zur Trockne verdampft. Man kann annehmen, dass wenn diese Verdampfungen sechs oder sieben Mal wiederholt werden, die Gesammtmenge des Brommagnesiums zersetzt ist und ihr Brom verloren hat. Wird dann dieser Rückstand wieder in Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure versetzt, und die Menge des nun vorhandenen Broms bestimmt, so ergiebt sich, wenn Brommagnesium in der Mischung enthalten war, eine geringere Zahl als beim ersten Versuche. Die Differenz der beiden Zahlen giebt die Menge Brom, welche mit dem Magnesium verbunden war. Zeigte sich hingegen bei diesen beiden Operationen keine Differenz, so kann daraus geschlossen werden, dass alles Brom als Bromnatrium vorhanden war.

Folgendes sind Beispiele dieser beiden Fälle:

Ich nahm 58,85 Grm. Mutterlauge der Kreuznacher Soole von 1,293 spec. Gew., und bestimmte, ohne sie vorher eingedampft zu haben, durch Chlor den Gehalt an Brom. Ich gebrauchte hierzu 270 Theile Chlorlösung. Alsdann verdampfte ich 55 Grm. derselben Mutterlauge zur Trockne, löste den Rückstand wieder in Wasser auf, und wiederholte das Verdampfen und Wiederauflösen 5 oder 6 Mal. Der zuletzt gebliebene Rückstand wurde in Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure versetzt und durch Chlor das im Rückstand gebliebene Brom bestimmt. Es waren hierzu nur 208 Theile Chlorlösung nöthig. Aus den erhaltenen Resultaten be-

rechnete ich, dass in einem Kilogramm Kreuznacher Mutterlauge 8,7 Grm. Bromnatrium und 2,6 Grm. Brommagnesium vorhanden sein müssten.

Bei Befolgung des nämlichen Verfahrens fand ich, dass 145 Grm. Nauheimer Mutterlauge 208 Theile Chlorlösung erforderten, während dasselbe Gewicht dieser Flüssigkeit nach dem Verdampfen zur Trockne und nach dem Wiederauflösen nur 44 Grade der nämlichen Chlorauflösung forderte. Ich schloss daraus, dass 1 Kilogramm der Nauheimer Mutterlauge 2,60 Grm. Bromnatrium und 1,43 Brommagnesium enthielte.

Auf dieselbe Weise fand ich, dass die Mutterlauge von Salis, in Bèarn, von 1,218 spec. Gew. 1,60 Grm. Bromnatrium und 63 Centigrm. Brommagnesium enthielt.

Ich gebe jetzt ein Beispiel des andern Falls, in welchem zufolge dieses Verfahrens nachgewiesen wurde, dass alles im analysirten Mineralwasser vorkommende Brom als Bromnatrium vorhanden sein musste.

Ich bestimmte den Bromgehalt des Wassers des mittelländischen Meeres und suchte zu ermitteln, in welcher Verbindung das Brom darin enthalten wäre. Zu diesem Zweck nahm ich 1 Litre Meerwasser, welches bei Cette, in einiger Entfernung von der Küste, geschöpft worden war, und concentrirte diese Flüssigkeit. Usiglio bemerkte in seiner Analyse des Wassers des mittelländischen Meeres: „dass, wenn das Meerwasser durch Verdampfen auf 25° des Aracometers gekommen ist, das Bromnatrium beginnt sich auszuscheiden.“ Ich hörte daher mit der Verdampfung bei 25° auf, als nämlich die Flüssigkeit noch ein Volumen von 112 CC. einnahm. Ich bestimmte dann durch die titrirte Chlorlösung die Menge Bromnatrium, und fand, dass 1 Litre Meerwasser 121 Milligrm. enthielt. Ich nahm dann 1 Litre desselben Wassers, und verdampfte es zur Trockne, löste den Rückstand in destillirtem Wasser wieder auf und verfuhr so 5 bis 6 Mal, um die in diesem Wasser möglicher Weise vorhandenen erdigen Bromüre zu zersetzen. Das erhaltene Salzgemisch wurde in Wasser gelöst, filtrirt, mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure versetzt und durch titrirtes Chlor analysirt. Ich fand 119 Milligrm. Bromsalz. Die Differenz dieser beiden Zahlen ist so gering, dass sie einem Versuchsfehler zugeschrieben werden kann, und ich halte die durch beide Operationen

erhaltenen Zahlen für identisch. Es folgt daraus, dass 1 Litre Wasser vom mittelländischen Meer, bei Cette geschöpft, 121 Milligrm. Bromnatrium und kein Brommagnesium enthält.

Diese Zahl weicht indessen von der von Usiglio gefundenen merklich ab. Er fand in einem Litre in derselben Gegend genommenen Wassers 570 Milligrm. Bromnatrium. Es wäre wünschenswerth zu erfahren, auf welcher Seite der Fehler liegt.

Die angeführten Beispiele werden genügen um zu beweisen, dass nach dem vorgeschlagenen Verfahren erkannt werden kann, in welcher Verbindung das Brom in den Mineralwässern vorhanden ist; denn das Bromnatrium und das Brommagnesium sind die einzigen Bromsalze, die bisher in ihnen gefunden wurden.

Es bleibt mir noch übrig, auf einige Schwierigkeiten aufmerksam zu machen, die bei der Analyse vorkommen könnten, und das Mittel zu ihrer Beseitigung anzugeben.

Die Anwendnng des Chlors bei der Bestimmung des Broms könnte bei Gegenwart von Eisen- oder Mangansalzen bemerkliche Fehler verursachen. Das Eisen und Mangan finden sich in den Mineralwässern als Oxydule, welche das Chlor absorbiren und in Oxyde übergehen. Dadurch könnte ein bedeutender Fehler in der Analyse entstehen. Es ist demnach nöthig, das Eisen- oder Manganoxydul vor der Bestimmung des Broms abzuscheiden. Das Eisen kann als Oxyd durch blosses Kochen und Verdampfen der Flüssigkeit bis zur Trockne ausgeschieden werden.

Bei den auf Brom zu prüfenden Mutterlaugen der Soolen kommt es zuweilen vor, dass sie nach längerem Aussetzen an die Luft stark gelb gefärbt sind. Dieser Umstand ist für die Anwendung des beschriebenen Verfahrens unangenehm, da die gelbe Farbe der Flüssigkeit mit der des Broms Verwechslung veranlassen kann. Diese Färbung rührt übrigens bisweilen von organischen Stoffen her, welche etwas Chlor absorbiren könnten. Es ist demnach nöthig, diese Färbung zu beseitigen. Die Kohle führt zu keinem Resultat, sie könnte auch leicht einige salzige Substanzen zurückhalten. Zur vollständigen Entfärbung dient am besten der Zusatz einiger Tropfen Brom, welches durch Kochen wieder entfernt werden kann. Der Versuch be-

stätigte mir, dass in einer sauren Flüssigkeit das Brom nicht zurückgehalten wird.

Bei Gegenwart einer bedeutenden Menge organischer Stoffe in den Mineralwässern, müsste die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und der Rückstand in einer Schale erhitzt werden, um die Zerstörung der organischen Substanz zu bewirken. Indessen finden sich bemerkenswerthe Mengen organischer Substanzen nur in den Schwefelwässern, in denen man bis jetzt noch kein Brom nachgewiesen hat.

Die Analyse der Bromüre durch eine titrirte Chlorlösung würde durch die Gegenwart von Jodüren bedeutend erschwert werden. Das Chlor treibt das Jod ebenfalls aus der Verbindung aus. Zur Beseitigung einer dadurch entstehenden Fehlerquelle, würde das Jod vorher durch Chlorpalladium entfernt werden müssen; das überschüssig zugesetzte Chlorpalladium müsste dann durch Schwefelwasserstoff und dieses durch längeres Kochen der Lösung vollständig beseitigt werden. Chlor, Jod, Brom kommen indessen nur selten gemeinschaftlich vor, wie Mialhe und ich uns überzeugt haben. Wir fanden in den in Deutschland vorkommenden Mineralwässern und Mutterlaugen der Salinen niemals Jod und Brom bei einander. Ich suchte zu verschiedenen Malen Jod im Meerwasser auf, dessen Gegenwart hinlänglich durch Jod enthaltende Meerespflanzen angedeutet wird, allein es gelang mir nicht dasselbe nachzuweisen. Es ist angegeben worden, dass das Jod im Wasser von Balaruc vorkommen solle, ich suchte es aber vergeblich in einem Rückstand aus zehn Litre Wasser.

Man ersieht hieraus, dass der Ausführung dieses analytischen Verfahrens keine wesentlichen Schwierigkeiten entgegentreten.

Die Anwendung einer titrirten Chlorlösung ist jedoch nicht das einzige Mittel, welches zur genauen quantitativen Bestimmung des Broms dienen kann. Ich bediente mich mit Erfolg einer andern Methode, welche auf ganz anderem Principe beruht.

Dieses zweite Mittel besteht wesentlich in der Anwendung des Chlors und des Aethers zur Entfernung des Broms, in der Umwandlnng des isolirten Broms in Bromnatrium und in der Zersetzung dieses durch Chlor. Die Differenz zwischen dem

Gewicht des vereinigten Chlor- und Bromnatriums, und dem Gewicht des nach der Zersetzung durch Chlor allein zurückbleibenden Chlornatriums, würde durch die Berechnung das Brom ergeben.

Serullas hatte ein auf analoge Principien begründetes Verfahren vorgeschlagen, allein seine Ausführung war so fehlerhaft, dass man auf keine Weise ein richtiges Resultat erwarten konnte.

Folgendes ist die zweite Methode der Analyse. Das concentrirte Mineralwasser, oder die das zu bestimmende Bromsalz enthaltende Flüssigkeit wird in ein mit Glasstöpsel verschliessbares Glas gebracht, ein gleiches Volumen Aether und dann Chlorwasser hinzugefügt und umgeschüttelt. In der Ruhe scheidet sich das Brom in Aether gelöst oben ab.

Um zu sehen, ob eine hinreichende Menge Chlor hinzugesetzt war, bringt man in den wässerigen Theil der Flüssigkeit mittelst einer Pipette noch etwas Chlorwasser, oder man nimmt mit der Pipette etwas der wässerigen Flüssigkeit heraus und versetzt es mit Chlorwasser. Bleibt die Flüssigkeit vollkommen farblos, so ist alles Brom abgeschieden worden. Nach vollständiger Zersetzung des Bromsalzes wird der bromhaltige Aether mit der Pipette von der wässerigen Flüssigkeit getrennt. Wird letztere von Neuem mit Aether geschüttelt, so löst dieser die letzten Spuren von Brom.

Der bromhaltige Aether wird sogleich in eine alkoholische Natronlösung gebracht. Die ätherische Flüssigkeit entfärbt sich dadurch vollkommen, und das Brom verwandelt sich in bromsaures Natron und Bromnatrium. Diese alkalische Flüssigkeit wird durch gelindes Erwärmen in einer Porcellanschale vom Aether befreit. Ein bei der Verdunstung des Aethers auf der Flüssigkeit schwimmendes harziges Häutchen rührt von der Einwirkung des Natrons auf Aether her und wird durch Abfiltriren entfernt. Alsdann wird die Flüssigkeit genau mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt und bis zur Trockne verdampft. Das zurückbleibende Gemenge von bromsaurem und chlorsaurem Natron und Brom- und Chlornatrium wird bei dunkler Rothglühhitze in einem Platintiegel erhitzt, so dass es etwas weich wird, ohne dass es aber schmilzt, da sich sonst etwas Bromür und Chlorür verflüchtigen könnte. Das geglühte, etwas geschwärzte Ge-

misch wird gewogen, und dann in destillirtem Wasser gelöst. Der geringe Rückstand von Kohle wird auf einem Filter gesammelt und wenn sein Gewicht bestimmbar ist, gewogen, um es von der geglühten Masse abzuziehen.

Das in der Lösung neben Chlornatrium befindliche Bromnatrium wird durch Zusatz von Chlor vollständig in Chlornatrium verwandelt, und das Brom durch Kochen der wässerigen Flüssigkeit entfernt. Letztre wird zur Trockne verdampft, der Rückstand in einem bedeckten Platintiegel geglüht und dann gewogen. Die Differenz der beiden Wägungen giebt durch Berechnung das Gewicht des Broms. Denn die Menge des gesuchten Broms verhält sich zur Differenz dieser beiden Wägungen, wie das Atomgewicht des Broms zur Differenz der Atomgewichte des Broms und des Chlors. Durch Multiplication dieser Differenz mit der Zahl 1,7947, nämlich mit dem Aequivalent des Broms, dividirt durch die Differenz der Aequivalente des Broms und des Chlors, gelangt man zu der Zahl, welche die in der Mischung enthaltene Menge Brom ausdrückt. Zur Erläuterung dieses Verfahrens diene folgende Analyse.

60 Grammen durch drei Krystallisationen gereinigtes brom- und jodfreies Meersalz wurde in Wasser gelöst, mit 1,68 Grm. Bromkalium versetzt, welche der Berechnung nach 55 Centigrammen Brom enthielten. Diese Auflösung wurde mit Chlor und Aether behandelt, der bromhaltige Aether mit Kalilösung versetzt. Nach der Sättigung des freien Kali durch Chlorwasserstoffsäure, nach dem Verdampfen der Flüssigkeit zur Trockne und Glühen des Rückstandes, wog das Gemisch von Brom- und Chlorkalium 3,79 Grm. Dieses von Neuem in Wasser gelöst, mit Chlor behandelt, und die Flüssigkeit verdampft und der Rückstand geglüht, gab 3,49 Grm. Chlorkalium. Die Differenz der beiden Wägungen beträgt demnach 3 Decigrammen; diese giebt der Berechnung nach 1,635 Grm. Bromkalium = 538 Milligrm. Brom. Der Fehler von 1 Centigrm. bei dieser Analyse wird gering erscheinen, wenn man die Resultate der nach ältern Methoden analysirten Bromverbindungen vergleicht.

Wegen der nahen Beziehungen des Broms und des Jods ist es leicht vorher zu sehen, dass zur Bestimmung des Jods

ein ähnliches Verfahren angewendet werden könnte, wie das zur Bestimmung des Broms durch titrirtes Chlor. Es würde hierzu eine durch ein lösliches, gewogenes Jodür titrirte Bromauflösung nöthig sein.

Ich weiss nicht, ob diese Bestimmungsweise weniger vortheilhaft ist als die, welche sich darauf gründet, dass das Jod mit Körpern unlösliche Verbindungen eingeht, welche das Chlor und Brom nicht bilden. So finden wir im schwefelsauren Kupferoxydul und im Chlorpalladium genaue Mittel zur Abscheidung dieses Körpers. Es giebt aber Fälle, in denen man die Langwierigkeit der Analyse durch Wägungen zu umgehen wünscht; alsdann würde die Anwendung einer titrirten Bromlösung viele Vortheile gewähren.

Der immer zunehmende Gebrauch des Jodkaliums in der Medicin, sein sehr hoher Preis, haben Verfälschungen desselben mit andern Substanzen herbeigeführt, so mit schwefelsauren Salzen, mit Chlorüren und Bromüren. Es liegt den Pharmaceuten viel daran, diese Betrügereien zu entdecken. Um die Langsamkeit der chemischen Analyse zu umgehen, sind mehrere Mittel zur Erkennung der Reinheit des Jodkaliums vorgeschlagen worden. Ein von Berthet 1846 vorgeschlagenes Mittel gründet sich auf die Reaction, welche jodsaures Alkali unter Mitwirkung der Schwefelsäure auf Jodkalium ausübt:

$$JO_5,NaO + 5JK + 6SO_3 = SO_3,NaO + 5(SO_3,KO) + 6J.$$

Berthet bereitet mit dem jodsauren Natron, unter Zusatz einer kleinen Menge Schwefelsäure, eine Normal-Flüssigkeit, welche er in eine Bürette bringt. Mit dieser Flüssigkeit zersetzt er das Jodür und bestimmt den Gehalt desselben. Er kocht die Flüssigkeit, um das Jod zu entfernen, und erkennt so genau den Punkt, wo das Jod vollkommen verschwunden ist.

Dieses Verfahren ist genau in seiner Anwendung, aber der Gebrauch einer titrirten Bromlösung, um denselben Zweck zu erreichen, wird in jeder Hinsicht vortheilhafter sein. Denn die Bereitung des jodsauren Natrons erfordert viel Aufmerksamkeit, um alles Jodür daraus zu entfernen, während eine Auflösung von Brom viel leichter zu erhalten ist. Ferner giebt das jodsaure Natron bei der Reaction selbst einen Jodniederschlag, welcher sich mit dem des zersetzten Jodürs vereinigt. Man erhält dadurch eine beträchtliche Menge Jod, welche nur durch

langes Kochen aus der Flüssigkeit entfernt werden kann. Das Verfahren von Berthet kann demnach in keiner Hinsicht vor dem von mir erwähnten Vorzüge haben.

Die Ausführung der Analyse der Jodüre durch titrirtes Brom gleicht der der Analyse der Bromüre. Die Auflösung des Broms wird bereitet, indem ein Ueberschuss von Brom vier und zwanzig Stunden mit destillirtem Wasser in Berührung gelassen wird. Diese Auflösung wird mit dem Zwölffachen ihres Volumens Wasser verdünnt, und stellt dann eine ziemlich blassgelbe Flüssigkeit dar. Diese Auflösung wird mit reinem Jodkalium titrirt.

Die Zersetzung der Jodüre durch Brom bietet übrigens dieselben Erscheinungen dar, wie die Zersetzung der Jodüre durch Chlor. Wenn in die Auflösung des Jodürs die titrirte Auflösung des Broms gegossen wird, so wird die Flüssigkeit stark gelbbraun. Beim Erhitzen entweicht das Jod in violetten Dämpfen, und die Flüssigkeit wird farblos. Es ist indessen bei dieser Anwendung des Broms etwas schwieriger, genau den Sättigungspunct zu bestimmen, als beim Gebrauch des Chlors, da das Bromwasser selbst etwas gelb gefärbt ist. Aber bei einiger Uebung wird diese Schwierigkeit leicht beseitigt, und es bietet das Verfahren der Bestimmung der Jodüre durch Brom ebensoviel Genauigkeit, als die Bestimmung der Bromüre durch Chlor.

LIV.

Ueber die Zusammensetzung der Hydrate des Eisenoxydes und Beobachtungen über die Anwendung eines derselben als Gegenmittel bei Arsenikvergiftungen.

Von

J. Lefort.

(Journ. de pharm. et de chim. Octbr. 1851.)

Eine Bemerkung Wittstein's über die Veränderungen, welche das Hydrat des Eisenoxydes unter Wasser erleidet, ver-

anlasste mich, einige Versuche über die Zusammensetzung der Eisenoxydhydrate anzustellen.

Obgleich dieser Gegenstand zu wiederholten Malen behandelt worden ist, so lässt er doch noch Manches zu wünschen übrig. Nach welcher Weise man auch die Fällung vornehmen möge, die Alkalien liefern mit den Eisenoxydsalzen nur zwei Hydrate, welche sich wie folgt ausdrücken lassen:

$$2Fe_2O_3 + 3HO$$

und $Fe_2O_3 + 2HO$.

Das erste wird stets erhalten, wenn man eine heisse Eisenoxydsalzlösung mit einer ebenfalls heissen Kali- oder Natronlösung behandelt.

Ich habe es analysirt, nachdem es über Schwefelsäure kein Wasser mehr verlor, und ich erhielt: 14,82, 14,55 Procente Wasser. Die Berechnung liefert 14,44.

Der Einwirkung der Wärme ausgesetzt, verliert es bei + 80 bis 100° sein Hydratwasser.

Das zweite Hydrat bildet sich, wenn man in eine kalte Eisenoxydsalzlösung kalte Auflösungen von Kali, Natron oder Ammoniak giesst. Es besitzt eine geringere Dichtigkeit und eine weniger tief braune Farbe, als das vorhergehende.

Bei + 75° fängt es an sein Wasser zu verlieren.

Zwei Analysen ergaben mir: 18,23, und 18,40 Procent Wasser. Die Berechnung verlangt 18,36.

Mehrere Chemiker haben den Hydraten des Eisenoxyds, welche durch sowohl kalte als heisse Lösungen der kohlensauren Alkalien erhalten worden waren, Formeln gegeben.

Ich habe alle diese Versuche wiederholt und ich habe stets gefunden, dass in dem gebildeten Oxyd Mengen von Kohlensäure enthalten waren, welche sich auf 2 bis 6 Procent beliefen.

Das letztere der beschriebenen Eisenoxydhydrate wird bekanntlich als Gegenmittel bei Vergiftungen durch die arsenige Säure gebraucht.

Wittstein hat bemerkt, dass es bei längerem Aufbewahren, z. B. nach 6 Monaten, die Hälfte seines Wassers verliere, eine krystallinische Beschaffenheit annehme und viel weniger löslich in Säuren werde, als im frisch bereiteten Zustand.

Man sieht, wie wichtig diese Beobachtung sein würde, wenn sie vollkommen begründet wäre.

Um hierüber Gewissheit zu erlangen, untersuchte ich Eisenoxydhydrat, welches ich seit drei Jahren unter Wasser aufbewahrt hatte; die Analyse ergab mir dieselbe Menge Wasser als ein Hydrat, das ich erst seit einigen Tagen bereitet hatte.

Unter dem Mikroskop konnte ich nicht die geringste krystallinische Form erkennen; mit verdünnten Säuren in Berührung gebracht, löste es sich eben so schnell als das frisch bereitete.

Die medicinische Beobachtung hat das, was die chemische Analyse voraussehen liess, bestätigt.

Ein 35jähriger Mann hatte 9 Uhr Morgens 30 Grm. arsenige Säure zu sich genommen; erst 11 Uhr Abends wurden ihm 30 Grm. Eisenoxydhydrat, welches ich seit 2 Jahren unter Wasser aufbewahrte, gegeben, und alle Wirkungen der Vergiftung wurden gehoben.

Diese Thatsachen reichen hin, um zu beweisen, dass das Eisenoxydhydrat, obgleich es als Gegenmittel des Arsens, dem Magnesiahydrat nachsteht, auch dann ein vortreffliches Gegenmittel ist, wenn es seit längerer Zeit bereitet war.

LV.

Ueber das Mangan.

Von

J. Lefort.

(Journ. de Pharm. et de Chim. XX. Octbr. 1851.)

Die Verbindungen, welche das Sesquioxyd und das Bioxyd des Mangans bilden, sind bis jetzt beinahe unbekannt. Vielleicht ist dies durch die Schwierigkeiten bedingt, welche die Bereitung dieser Oxyde im reinsten Zustande und in hinreichender Menge darbietet.

Die Trennung des Mangans von Metallen, welche, wie das Eisen, sehr nahe Verwandtschaft mit ihm haben, ist ziemlich schwierig.

Der Zweck dieser Notiz ist, das schnelle und gleichzeitig sichere Mittel kennen zu lernen, durch welches ich das Mangan im Zustande absoluter Reinheit darstelle.

Dieses Verfahren gründet sich auf die Eigenschaft der unterchlorigsauren Salze die Manganoxydulsalze zu überoxydiren. Millon ist bekanntlich der erste, welcher diese Reaction als sehr geeignet zur Erkennung der unterchlorigen Säure im Chlorwasser angab.

Das Manganchlorür, welches bei der Bereitung des Chlors gewonnen wird, oder auch das schwefelsaure Manganoxydul, was durch Glühen des Mangansuperoxyds mit schwefelsaurem Eisenoxydul erhalten worden ist, wird in einer gewissen Menge destillirtem Wasser aufgelöst und einer Temperatur von 30 bis 40° ausgesetzt.

Man giesst in diese Flüssigkeit Chlornatron oder Chlorkali, welches eine kleine Menge kohlensaures Natron oder Kali enthält, bis der gebildete Niederschlag seine Farbe nicht mehr verändert.

Wenn man glaubt, dass alles Manganoxydul überoxydirt worden ist, so giesst man ab und wäscht den Niederschlag mit durch Salpetersäure angesäuertem Wasser aus. Ein Theil Säure auf 50 Theile Wasser genügt, um alle fremdartigen Metalle zu lösen, welche das natürlich vorkommende käufliche Mangan begleiten.

Das erhaltene Oxyd ist ein dunkelbraunes, wasserfreies Pulver, was aber 1 bis 3 Procent Wasser mechanisch eingeschlossen enthält.

Wenn die Arbeit gut geleitet wurde, so ist alles Mangan in den Zustand eines sehr reinen Bioxydes übergegangen.

In gewerblicher Beziehung könnte vielleicht das angezeigte Verfahren von einigem Nutzen sein; so z. B. zur Wiederverwerthung des Mangans, welches sich in den Rückständen von der Bereitung der Bleichsalze befindet.

Bekanntlich schlug Ebelmen (Payen, Chimie industr. p. 186, 1849) vor, zur Benutzung dieser Rückstände sie mit einem Aequivalent Kalkhydrat zu sättigen und absetzen zu lassen. Die Flüssigkeit, welche das Chlorcalcium enthält, wird abgegossen, der gewaschene und feucht gehaltene Niederschlag absorbirt allmählich Sauerstoff der Luft und geht in eine inter-

niedere Oxydationsstufe über, welche zwischen dem Protoxyd und dem Sesquioxyd liegt.

Ich würde demnach rathen, dem Kalkhydrat eine gewisse Menge Chlorkalk zuzufügen, welcher alles Mangan binnen wenigen Stunden in Bioxyd überführt.

Die durch den Zusatz des Chlorkalks, dessen Fabrikpreis sehr gering ist, veranlasste Ausgabe, würde durch den Zeitgewinn und die Ausbeute an Chlor reichlich ausgeglichen werden.

LVI.

Ueber die Einwirkung der Basen auf Salze, besonders auf die arsenigsauren Salze.

Von

Alvaro Reynoso.

(*Annal. de chim. et de phys. XXXIII. Octbr. 1851, 244.*)

Im Allgemeinen nimmt man an, dass, wenn ein Salz, dessen Oxyd unlöslich ist, mit einer alkalischen Auflösung behandelt wird, dieses Oxyd gefällt wird, ohne sich wiederum aufzulösen, wenigstens dann, wenn es im freien Zustande in einem Ueberschuss des Alkali nicht löslich ist.

Beim Studium der Einwirkung des Kali und des Natron auf die arsenigsauren Salze beobachtete ich einige Thatsachen, welche, wenn sie auch nicht der angeführten allgemeinen Regel grade entgegen stehen, wenigstens darthun, dass die Erscheinung der Fällung zuweilen innig mit der Natur der über dem Niederschlage befindlichen Flüssigkeit zusammenhängt, so dass in gewissen Fällen dieses Salz die Unlöslichkeit des Oxyds veranlassen kann.

So sollten z. B. die Oxyde des Kupfer, Uran, Kobalt, Nickel, Silber, Quecksilber und Eisenoxyd, welche in Kali und Natron unlöslich sind, beim Zugiessen von Kali oder Natron zu den arsenigsauren Salzen dieser Basen, einfach gefällt, und arsenigsaures Kali oder Natron gebildet werden, ohne dass ein Ueberschuss von Kali irgend eine Einwirkung auf das Oxyd haben könnte. Ich fand aber, dass die arsenigsauren Salze aller

dieser Oxyde sich vollständig in Kali lösen, obgleich diese Oxyde im freien Zustande darin unlöslich sind.

Das arsenigsaure Eisenoxyd ist in Kali sehr löslich.

Die Auflösung des arsenigsauren Kupferoxyds ist blau und zersetzt sich nach einiger Zeit in Kupferoxydul, welches niederfällt, während das arsenigsaure Kali in arseniksaures Kali übergeht.

Die Zersetzung des arsenigsauren Quecksilberoxydes ist fast augenblicklich. Die Silberauflösung ist farblos und setzt sehr langsam Silber ab, welches als schwarzes Pulver zu Boden fällt. Diese Auflösung wird nicht durch Chlornatrium gefällt; im Gegentheil löst sich das Chlorsilber, was in Kali unlöslich ist, sehr leicht, sobald arsenigsaures Kali hinzugefügt wird. Ich habe diese beiden Eigenschaften des arsenigsauren Silberoxyds zur Reduction der Palladiumsalze mittelst Silber benutzt. Dies geschieht auf folgende Weise: Man setzt zur Auflösung des arsenigsauren Silberoxyds in Kali Chlorpalladium, dem man vorher arsenigsaures Kali zugefügt hatte. Nach Kurzem bildet sich ein schwarzer Niederschlag von metallischem Silber und Palladium. Das Chlorplatin wird viel schneller als das Chlorpalladium reducirt. Bei diesen Reactionen bemerkt man, dass das arsenigsaure Silberoxyd sich schneller zersetzt, als wenn es allein ist.

Das arsenigsaure Kobaltoxydul, Nickeloxydul und Uranoxyd lösen sich nur im Bildungsmomente vollständig in Kali und in Natron. Zu diesem Zweck nimmt man arsenigsaures Kali mit einem grossen Ueberschuss von Kali, und giesst in diese Lösung ein lösliches Kobalt-, Nickel- oder Uransalz.

Diese Reactionen lassen sich leicht erklären, wenn man annimmt, dass das arsenigsaure Kali mit der Verbindung des Kali mit diesen Oxyden ein lösliches Doppelsalz bilden kann. Lässt man Kali auf ein unlösliches Salz einwirken, dessen Oxyd in einem Ueberschuss von Kali löslich ist, so kann die Auflösung nur unter Bildung eines löslichen Doppelsalzes vor sich gehen. So fand ich z. B., dass das arsenigsaure Bleioxyd in Kali unlöslich ist. Der Beweis, dass diese Reactionen von der Natur des gebildeten Salzes abhängen, liegt darin, dass das arsenigsaure Bleioxyd, welches in Kali unlöslich ist, sich vollständig in Natron löst.

Wenn Kali zu einem unlöslichen Salze gegossen wird, so bemächtigt es sich zuerst der Säure, und das in Freiheit gesetzte Oxyd wird wegen seiner Unlöslichkeit ohne Einwirkung auf das gebildete Salz bleiben; wird aber Kali im Ueberschuss hinzugefügt und ist das Oxyd darin löslich, so werden, wenn die Verbindung dieses Oxydes mit Kali sich nicht mit dem darüber befindlichen Salze vereinigen kann, zwei lösliche Salze zugegen sein, welche, wenn sie bei ihrer Zersetzung ein unlösliches Salz bilden können, die ursprünglichen Salze wieder erzeugen. Dieser Fall ist indessen selten, denn der Versuch hat bewiesen, dass fast alle Kalisalze die Eigenschaft haben, mit den in Kali löslichen Oxyden lösliche Doppelsalze zu geben.

Beim Ammoniak habe ich die Auflöslichkeit des arsenigsauren Eisenoxydes nachgewiesen.

Es können demnach bei der Einwirkung überschüssigen Kalis auf unlösliche Salze vier Fälle stattfinden.

1. Gewisse Oxyde, welche im freien Zustande in Kali löslich sind und mit allen Kalisalzen lösliche Doppelsalze bilden, geben unter allen Umständen eine Auflösung.

2. Oxyde, welche in Kali löslich sind, werden in Kali unlösliche Salze bilden, wenn die Säure kein lösliches Doppelsalz bildet mit der Verbindung des Oxydes und dem Kali.

3. In Kali unlösliche Oxyde können nichts desto weniger bisweilen ein lösliches Doppelsalz bilden und sich folglich auflösen, wenn sie im Entstehungsmomente mit dem Kali in Berührung gebracht werden, bei Gegenwart des Kalisalzes mit dem sie sich verbinden können.

4. Wenn das Oxyd in Alkalien unlöslich ist, so wird das Salz, in welchem es enthalten ist, niedergeschlagen, ohne dass es durch einen Ueberschuss einer alkalischen Base wieder gelöst wird.

Die Eigenschaft der arsenigen Säure, in Alkalien unlösliche Oxyde löslich zu machen, und die Auflösung der gewöhnlich löslichen Oxyde zu verhindern, finden wir auch bei einer grossen Anzahl organischer Säuren, so wie bei einigen Sulphüren.

Literatur.

Anleitung zum Unterricht in der qualitativen chemischen Analyse von Dr. Eduard Leyde, Prof. am Berl. Gymnasium zum grauen Kloster. Dritte vermehrte Ausgabe. Berlin 1851. Bei Mittler & Sohn. 8. 164 S.

Beiträge zur Lehre von den Keimen der Samen der Gewächse, insbesondere der Samen ökonomischer Pflanzen. Von Dr. Fleischer, Prof. an der K. Würtemb. land- und forstwirthschaftl. Akademie zu Hohenheim. Stuttgart bei Gebr. Mäntler.

Lehrbuch der organischen Chemie, mit besonderer Rücksicht auf Physiologie und Pathologie, auf Pharmacie, Technik und Landwirthschaft. Von J. E. Schlossberger, Prof. der Chemie a. d. Universität Tübingen etc. Zweite durchaus veränderte und vielfach vermehrte Aufl. Stuttgart, J. B. Müllers Verlagsbuchhandlung 1852.

Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie. Von Dr. G. Bischof. K. Pr. Geh. Bergrath und Prof. der Chemie und Technologie a. d. Univ. zu Bonn. Zweiten Bandes fünfte Abtheilung. Bonn, bei A. Marcus 1851.

Anleitung zu qualitativen chemisch-analytischen Untersuchungen. Mit Zugrundelegung des ausführl. Handbuches d. a. Ch. v. H. Rose. Für Anfänger bearbeitet von Dr. G. C. Wittstein. Zweite unveränderte Aufl. München 1851. J. Palms Hofbuchhandlung. 166 S. 20 Sgr.

Vierteljahresschrift für praktische Pharmacie. Herausgegeben von Dr. G. C. Wittstein. 1. Band 1. Heft. München 1852. J. Palms Hofbuchhandlung.

Ueber die Bildung galvanischer Kupferplatten, vorzüglich zum Zweck der Galvanographie, mittelst des Trommelapparates. Von Franz v. Kobell. (A. d. Abhandlungen d. K. Bayr. Akademie d. Wissenschaften. II Cl. VI. Bd. II. Abthlg.) München 1851. 4. 35 S.

Nro.	Wirkliches Verhältniss der Kali- und Natronsalze, wenn sie durch die Analyse in Chlormetalle umgewandelt sind.		Beobachtungen.
	Chlorkalium.	Chlornatrium.	
1	30,53	69,47	Geringfügige Spuren von Schwefelmetall.
2	45,26	54,74	
3	40,44	59,56	
4	49,47	50,53	
5	35,79	64,27	
6	40,00	60,00	
7	36,84	63,16	
8	49,47	50,53	
9	38,95	61,05	
10	45,26	54,74	
11	47,37	52,63	Spuren von Schwefelmetall.
12	51,58	48,42	desgl.
13	51,58	48,42	
14	53,68	46,32	
15	38,95	61,05	
16	40,92	59,08	
17	43,16	56,84	0,07 Schwefelmetall.
18	56,84	43,16	
19	51,58	48,42	
20	26,31	73,69	Spuren von Schwefelmetall.
21	38,95	61,05	
22	47,37	52,63	
23	43,16	56,84	Spuren von Schwefelmetall.
24	31,58	68,42	
25	41,05	58,95	
26	51,58	48,42	
27	32,63	67,37	
28	38,95	61,04	
29	55,79	44,21	0,004 Schwefelmetall.
30	36,84	63,16	
31	45,26	54,74	
32	47,37	52,63	Etwas bemerkbarere Spuren von Schwefelmetall.
33	48,42	51,58	
34	12,63	87,37	Der alkalimetrische Versuch veranlasste bei dieser Sorte die Abscheidung von 1,88 Grm. Kieselsäure.

en Geruch nach Brom entwickelten.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
ASTOR
TILDEN

LVII.
Ueber die Holzkohlen.

Von

Violette.

(*Annal. de Chim. et de Phys. XXXII. p. 304.*)

Die gegenwärtige Abhandlung umfasst das Studium von vier Reihen von Holzkohlen:

Erste Reihe. Kohlen von dem nämlichen Holze (Faulbaum) bei steigenden Temperaturen von 150° an bis 1500° dargestellt.

Zweite Reihe. Kohlen von dem nämlichen Holze (Faulbaum), bei steigenden Temperaturen *in vollkommen verschlossenen Gefässen* erhalten.

Dritte Reihe. Kohlen von verschiedenen Hölzern aus verschiedenen Pulverfabriken Frankreichs.

Vierte Reihe. Kohlen von fünf und siebenzig verschiedenen einheimischen und ausländischen Holzsorten, bei der constanten Temperatur von 300° dargestellt.

Das Studium einer jeden Reihe umfasst folgende Untersuchungen:

1. Darstellung der Kohle;
2. Elementaranalyse der Kohle;
3. Physikalische und chemische Eigenschaften der Kohle, wie das specifische Gewicht, Härte, hygroskopischer Zustand, Wärmeleitungsvermögen, Entzündlichkeit u. s. w.

(Diese letzteren sind noch nicht beendigt und werden den Gegenstand einer nächsten Abhandlung ausmachen.)

Erste Reihe.

Kohlen von dem nämlichen Holze bei einer Temperatur, die sich von 150—1500° steigerte, dargestellt.

Darstellung der Kohle von dem nämlichen Holze bei steigenden Temperaturen. Das Faulbaumholz wurde in cylindrische Stücke von 0,06 Meter Länge und 0,01 Meter Durchmesser geschnitten und aus den Stücken kleine Bündel gemacht, von denen ein jedes aus zwanzig Stücken bestand und 130 — 140 Gramme wog. Die einzelnen Stücke wurden so viel als möglich von Sträuchern von gleichem Alter gewählt. Es wurden so viel Bündel gemacht, als Proben angestellt werden sollten. Diese Bündel wurden das eine nach dem andern bei einer Temperatur von 150° getrocknet. Zu diesem Zwecke wurden sie zwei Stunden lang einem bis auf 150° erhitzten Wasserdampfstrome in dem Apparate ausgesetzt, welchen ich bei meinen ersten Versuchen über die Anwendbarkeit des überhitzten Wasserdampfes zur Verkohlung des Holzes anwandte. Dieser Apparat ist in den *Annal. de Chim. et de Phys. XXIII. p. 475**) beschrieben; er besteht im Wesentlichen aus einer kleinen über einem Feuerheerde angebrachten eisernen Schlangenröhre, die einerseits mit einem Dampfkessel, andererseits mit den Verkohlungsretorten in Verbindung steht. Der aus dem Generator entweichende Dampf geht in die Schlangenröhre, erhitzt sich darin bis auf die erforderliche Temperatur, geht in die Retorten, dringt in das Holz ein und übt auf dasselbe eine Wirkung aus, welche der Temperatur entspricht. Darauf entweicht der Dampf durch ein Rohr und nimmt alle flüchtigen Producte mit sich fort. Ich habe mich überzeugt, dass durch zweistündiges Erhitzen des Holzes in bis auf 150° erhitztem Wasserdampf, das Holz so vollständig ausgetrocknet war, als es überhaupt bei dieser Temperatur ausgetrocknet werden konnte; denn als ich das Holz eine Stunde länger in den Retorten der erwähnten Temperatur aussetzte, nahm das Gewicht des Holzes nicht mehr ab.

In einer früheren Abhandlung habe ich gezeigt, dass das Austrocknen stets der Temperatur entspricht, und dass bei jedem Grad des Thermometers eine genau bestimmte Wassermenge entweicht.

Verkohlung des nämlichen Holzes bei Temperaturen, die sich von 150—350° steigerten. Alle Proben, die bei 150° ge-

*) Dingl. polytechn. Journ. CIX. p. 137.

trocknet worden waren, wurden nach einander in dem nämlichen Apparate drei Stunden lang einem Wasserdampfstrome ausgesetzt, dessen Temperatur sich von 10—10°, von 150° an bis zu 350° steigerte. Darüber hinaus konnte die Temperatur mit dem Quecksilberthermometer nicht mehr gemessen werden. Ich bemerke hierbei, dass das Constanterhalten der Temperatur drei Stunden lang, ohne dass die Variation mehr als 1—2° beträgt, dadurch sehr leicht ist, dass man in die Spirale regelmässig und constant mit Hülfe eines Hahnes Dampf treten lässt.

Der Grad der Verkohlung oder die Quantität der aus dem Holz entwickelten Substanz ist proportional der Temperatur des Dampfes. Ich habe mich überzeugt, dass ein dreistündiges Erhitzen des Holzes in dem Apparate hinreichend war, um alle Substanzen zu verflüchtigen, die bei dieser Temperatur verflüchtigt werden konnten. Als das Holz bei derselben Temperatur dem Dampfe eine Stunde länger ausgesetzt wurde, konnte keine Gewichtsabnahme mehr bemerkt werden. Eine Dauer von drei Stunden hat also hingereicht, um eine jede Probe bei der Temperatur des angewendeten Dampfes vollständig zu verkohlen.

Der Dampf wirkt im Anfange der Operation viel heftiger als später ein; d. h. bei seinem Eintritt in den Apparat wirkt er weit kräftiger, als bei seinem Austritt. Um so viel als möglich diese Verschiedenheit in Bezug auf die Bündel zum Verschwinden zu bringen, habe ich die Länge eines jeden Holzstäbchens auf 0,06 Meter reducirt, so dass die Verschiedenheit in dem Grade der Verkohlung der beiden Enden desselben Bündels nicht mehr zu bemerken war. Auf diese Weise gelang es, das ganze Bündel gleichmässig verkohlt zu erhalten.

Nachdem die Verkohlung beendigt war, wartete ich noch eine Stunde, ehe der Apparat geöffnet wurde, damit nicht etwa die Bündel sich entzündeten. Letztere wurden noch warm in ein trocknes Glasgefäss gebracht, das mit einem Korkstöpsel verschlossen werden konnte.

Verkohlung des Holzes bei hoher Temperatur. Der überhitzte Wasserdampf war nicht im Stande, die Verkohlung des Holzes bei hoher Temperatur zu bewirken, welche den Schmelzpunkten der Metalle, z. B. des Kupfers, Silbers entsprächen, weil eines Theils diese Temperatur in einer Eisenspirale ohne Ver-

setzung des Wasserdampfes nicht erreicht werden konnte, anderen Theils der Apparat auf diese Weise sicher zerstört worden wäre. Ich musste deshalb die Verkohlung in irdenen Tiegeln vornehmen, die in gewöhnlichen Oefen erhitzt wurden; ich verfuhr dabei auf folgende Weise:

Die vorher bei 150° getrockneten Stäbchen von Faulbaum wurden in Scheibchen von 0,01 Meter Länge geschnitten, sorgfältig in einen kleinen irdenen Tiegel gepackt, so dass der Tiegel so voll als möglich war, und der Tiegel sodann mit dem Deckel verschlossen, der mit Porcellanthon aufgekittet wurde. Es wurde jedoch eine Oeffnung von 0,001 Meter Durchmesser gelassen, um den sich verflüchtigenden Substanzen einen Ausgang zu verschaffen. Unter den Scheibchen waren sechs ausgewählt worden; in ein jedes derselben wurde ein Stück der folgenden Metalle: Antimon, Kupfer, Silber, Gold, Stahl und Eisen von der Grösse eines starken Nadelkopfes gebracht. Das Metall befand sich in dem Scheibchen in einer kleinen Vertiefung und war mit festgestampftem Kohlenpulver bedeckt. Die Scheibchen mit den Metallen wurden in die Mitte der Höhe des Tiegels gebracht und an dem innern Rande des Tiegels vertheilt, damit die Temperaturbedingungen bei allen Scheiben ungefähr dieselben waren. Der so gefüllte Tiegel wurde auf einen Untersatz gekittet und in einen Calcinir-Ofen gebracht, in welchem ein Gemenge von Holzkohlen und Koks als Brennmaterial angewendet wurde.

Das Feuer wurde gemässigt unterhalten. Bei den ersten Versuchen suchte ich die zur Schmelzung des leichtflüssigsten Metalles erforderliche Temperatur zu erreichen; bei den folgenden Versuchen wurde die Temperatur so gesteigert, dass einige andere Metalle schmelzen konnten; bei dem dritten Versuche endlich wurde so stark geheizt, dass alle Metalle schmelzen mussten. Nach einer Reihe von Voruntersuchungen gelang es endlich, Holzkohlen zu erhalten, welche dem Schmelzpunkte eines der genannten Metalle entsprachen. Wenn z. B. beim Oeffnen des erkalteten Tiegels sich ergab, dass nur das Antimon geschmolzen war, so war eine Kohle erhalten worden, welche einer Temperatur entsprach, die zwischen dem Schmelzpunkte des Antimons und dem eines zunächst liegenden Metalles lag. Sie wurde notirt als Kohle No. 21 (Tabelle A) bei der Temperatur des Schmelzpunktes des Antimons erzeugt, d. h. bei 432°.

Wenn bei einem späteren Versuche gefunden worden war, dass Antimon, Silber, Kupfer und Gold geschmolzen, Eisen und Stahl aber unverändert geblieben waren, so erhielt man die Kohle No. 24 (Tabelle A), die bei der Temperatur des Schmelzpunktes des Goldes, d. h. bei 1250° dargestellt worden war. Auf diese Weise sind die von mir gewählten thermometrischen Benennungen zu verstehen. Dieses Verfahren giebt allerdings keine absolut genauen Wärmeangaben, es ist aber hinreichend, um die so dargestellten Kohlen unterscheiden zu können.

Verkohlung bei hoher Temperatur in einem Windofen. Da der gewöhnliche Ofen zur Schmelzung des Eisens nicht hinreichend war, so wandte ich einen Windofen von 0,30 Millim. Durchmesser und 0,40 Millim. Tiefe an, welcher ausschliesslich mit Koks gefeuert wurde. Der Tiegel enthielt neben dem trocknen Holze einen eisernen Nagel und in dem untern Theile ein Stückchen Platin. Nachdem das Feuer zehn Stunden lang unterhalten worden war, fand sich, dass das Eisen, nicht aber das Platin geschmolzen war; die so erhaltene Kohle No. 26 (Tabelle A) war bei dem Schmelzpunkte des Eisens, d. h. bei 1500° erhalten worden.

Verkohlung bei hoher Temperatur in einem Schmiedeofen. Es war von Interesse, die Kohle darzustellen, welche dem Schmelzpunkte des Platins, ohne Zweifel der höchsten Temperatur, welche erreicht werden konnte, entspräche. Da der Windofen unzureichend war, so construirte ich einen von Faraday vorgeschlagenen Schmiedeofen, in welchen die Düsen eines starken Gebläses gingen. Dieser Ofen besteht aus zwei grossen in einander gesetzten Graphittiegeln. Der innere Tiegel hat keinen Boden; derselbe ist mittelst einer Säge entfernt und durch einen irdenen Rost ersetzt worden. Der Raum zwischen den beiden Tiegeln ist mit Steinkohlenasche ausgefüllt. Die Düse des Gebläses tritt in den leeren Raum oder in die Windkammer ein, die sich in dem untern Theile des Tiegels befindet und treibt die Luft durch den Rost. Der auf einem Untersatz stehende Tiegel ist mit einem aufgekitteten Deckel versehen, durch welchen eine kleine Oeffnung geht. Er enthält Holzscheibchen und am Boden ein Stückchen Platin von 0,056 Gr. Gewicht. Das Feuer ist Anfangs mässig, wird aber sodann bis zur höchsten

Temperatur verstärkt. Nach einstündigem Feuer lässt man erkalten und man erhält die Kohle No. 27 (Tabelle A), so hart wie Metall, vollkommen durchgeglüht, klingend, und ausserdem ein vollständig geschmolzenes Platinkügelchen.

Es war hierbei die höchste Temperatur nicht erreicht worden, die überhaupt mit diesem Ofen zu erreichen ist; die besten irdenen Tiegel erweichen und fliessen hierbei zusammen. Ein Porcellantiegel aus Sèvres war vollständig geschmolzen. Das Feuer musste so geleitet werden, dass der Tiegel nur halb erweichte, welche Temperatur aber dennoch der des schmelzenden Platins entsprach. Es ist sicher, dass diese Kohle einer weit höhern Temperatur ausgesetzt gewesen war, als der zur Schmelzung des Platins erforderlichen, denn dieses Metall befand sich am Boden des Tiegels und war also durch den Untersatz und durch den Strom kalter Luft geschützt, welche durch den Rost strömte, während die Kohle im obern heissern Theile sich befand.

Tabelle A.

Holz, bei 150° getrocknet und bei sich steigernden Temperaturen verkohlt.

No.	Trocknen. Gewicht des Holzes vor dem Austrocknen.	Trocknen. Gewicht nach dem Austrocknen.	Trocknen. Verlust des Gewichts des Holzes.	Trocknen. Verlust p. Ct.	Temperatur der Verkohlung.	Verkohlen. Gewicht des bei 150° getr. Holzes vor dem Verkohlen.	Verkohlen. Gewicht des bei 150° getr. Holzes nach dem Verkohlen.	Verkohlen. Quantität d. flüchtig. Substanzen.	Verkohlen. Quantität der Menge Kohle aus 100 Th. Holz.	Bemerkungen.
	Gr.	Gr.	Gr.		150°	Gr. 114,50	Gr. 114,50	0,00	100,00	Ich bezeichne m. d. Nam. Kohle d. Producte, welche durch Erhitzen b. ein. beliebig. Temperat. erhalten worden sind. Bei ein. jed. Versuche wurd. dieselb. Menge b. 150° getr. Holz d. Verkohlung unterworfen; Alle Kohl. v. Nr. 1—10 waren nur unvollständig verkohlt. 1) Rothkohle, d. eigntl. Anfng. d. Kohlen 2) Sehr schwarze Kohle, ebenso d. folgend. a) Schmelzp. d. Antimons, „ Silbers, „ Kupfers, „ Goldes, „ Stahls, „ Goldes, „ Platins.
1	129,56	110,00	19,53	15,00	160	110,00	107,80	2,00	98,00	
2	126,40	104,70	21,70	17,17	170	104,70	99,0	5,45	94,55	
3	122,38	105,20	17,18	14,04	180	105,20	93,20	11,41	88,59	
4	123,20	105,50	17,70	14,36	190	105,50	86,50	18,01	81,99	
5	120,92	107,00	13,92	17,28	200	107,00	82,50	22,90	77,10	
6	127,29	107,60	19,69	15,40	210	107,60	78,70	26,86	73,14	
7	123,52	104,00	19,52	15,80	220	104,00	70,20	32,50	67,50	
8	112,87	98,50	14,37	12,73	230	98,50	54,50	44,63	55,37	
9	126,40	106,70	19,70	15,58	240	106,70	54,20	49,21	50,79	
10	125,18	108,70	16,48	13,16	250	108,70	54,00	51,33	49,67	
11	138,20	117,80	20,40	14,76	260	117,80	47,40	59,77	40,23	
12	121,49	105,80	15,69	12,91	270	105,80	39,30	62,86	37,14	
13	130,03	110,60	19,43	14,94	280°)	110,60	40,00	63,84	36,16	
14	128,55	110,00	18,55	14,43	290	110,00	37,50	65,91	34,09	
15	125,12	108,00	17,12	13,69	300	108,00	36,30	66,39	33,61	
16	115,83	101,30	14,53	12,54	310	101,30	33,30	67,13	32,87	
17	122,20	99,30	14,22	12,52	320	99,30	32,00	67,77	32,23	
18	113,52	104,50	17,70	14,48	330	104,50	33,20	68,23	31,77	
19	129,64	111,00	18,64	14,38	340²)	111,00	35,00	68,47	31,53	
20	125,55	104,50	21,05	16,37	350	104,50	31,00	70,34	29,66	
21	103,95	90,45	13,50	12,98	432a)	90,45	17,07	81,13	18,87	
22	51,10	44,00	7,10	13,90	1023	44,0	7,50	81,25	18,75	
23	80,14	69,00	11,14	13,90	1100	69,0	12,70	81,60	18,40	
24	45,26	39,00	6,26	13,84	1250	39,0	7,00	82,06	17,94	
25	73,75	63,00	10,75	14,60	1300	63,0	11,00	82,54	17,46	
26	96,69	82,60	14,09	14,60	1500	82,6	14,30	82,69	17,31	
27	46,82	40,00	6,82	14,60	Schmelzpunkt d. Platins.	40,0	6,90	85,00	15,00	

Bemerkungen über die Ausbeute an Kohle. Die bei 280° dargestellte Kohle ist etwas zerreiblich; sie ist sehr roth, sehr entzündlich und eignet sich vorzugsweise zur Fabrication des

Jagdpulvers. Unterhalb einer Temperatur von 280° dargestellt ist die Kohle nicht zerreiblich, nicht gehörig gebrannt und nähert sich mehr dem Holze. Kohle, bei einer Temperatur erzeugt, die über 280° liegt, hat eine dunklere Farbe und beginnt bei 350° an schwarz zu werden. Bei Temperaturen, die zwischen 1000 —1500 und darüber liegen, ist die Kohle sehr schwarz, fest, widersteht dem Reiben und ist wenig entzündlich. Bei der Temperatur des Schmelzpunktes des Platins lässt sich die Kohle nur schwierig zerbrechen, hat einen metallischen Klang, brennt selbst in einer Kerzenflamme schwierig und glüht darin gleich einem Stück Eisen. Sie verbrennt nur sehr langsam und erlöscht sogleich, so wie sie aus der Flamme herausgenommen wird. Sie nähert sich mit einem Wort dem reinsten Anthracit.

Die Ausbeute der Kohle variirt beträchtlich zwischen 280—1500°, sie vermindert sich von 40—15 p. C., d. h. von zwei gleichen Gewichten desselben Holzes, bei den beiden angegebenen äussersten Temperaturgränzen verkohlt, giebt die eine zweimal so viel Kohle in dem ersten als in dem zweiten Falle, ohne hier die ausserordentliche Verschiedenheit in den physikalischen und chemischen Eigenschaften zu erwähnen. Ich habe schon angeführt und ich wiederhole es hier nochmals, beide Kohlen haben nichts als den Namen gemein und sind vollständig verschiedene Substanzen.

Man bemerkt wohl in der Ausbeute an Kohle und in der Menge der sich verflüchtigenden organischen Substanzen eine progressive Verminderung in dem Maasse, als die Temperatur zunimmt; es lässt sich aber nicht ein Proportionsverhältniss ermitteln. Sehr wahrscheinlich ist es aber, dass ein solches Gesetz existirt, und dass für das nämliche Holz eine Beziehung zwischen der Temperatur der Verkohlung und der Ausbeute an Kohle stattfindet. Um diese Beziehungen zu entdecken, müsste man gleiche Hölzer von demselben Alter, derselben Textur, mit einem Worte identische Holzfaser, Baumwolle z. B. anwenden, und nicht wie ich es gethan habe, Stäbchen von mehr oder minder grosser Verschiedenheit.

Einfluss der Schnelligkeit des Verkohlens. Es ist bekannt, dass unabhängig von der Temperatur, die Dauer des Verkohlens gleichfalls von grossem Einfluss auf die Producte ist.

Ich nahm mir vor, diesen Einfluss genau zu ermitteln. Zu diesem Zwecke nahm ich folgende zwei Operationen vor:

Langsame Verkohlung. Ich füllte einen Tiegel mit Faulbaumstäbchen an, und versah ihn mit einem aufgekitteten Deckel, der in der Mitte eine Oeffnung von 0,001 Meter Durchmesser hatte. Der Tiegel wurde auf einen Untersatz in einen Glühofen gebracht, sehr langsam angefeuert, so dass durch die Oeffnung des Tiegels nur eine sehr schwache Gasentwickelung stattfand. Dieses Gas brennt mit einer 0,005 Meter hohen, blassblauen Flamme, die folglich mehr Wasserstoff als Kohlenstoff enthielt. In den Tiegel waren drei kleine Kügelchen aus Porcellanthon gebracht worden, von denen ein jedes *Antimon*, *Silber* oder *Kupfer* enthielt. Die Operation dauerte sechs Stunden. Es fand sich nur das Antimon geschmolzen, die Verkohlung hatte also mindestens bei 432° stattgefunden. Die erzeugte Kohle war sehr hart, vollkommen durchgebrannt, tönend, schwer und von sehr dichtem Gefüge.

Schnelle Verkohlung. In denselben Tiegel mit demselben Deckel versehen, dessen Oeffnung aber bis auf 0,005 Meter Durchmesser erweitert worden war, wurden die drei erwähnten Thonkügelchen mit Metallen gebracht und der Tiegel übrigens leer in denselben Ofen gesetzt. Er wurde sorgfältig bis zur angegebenen Temperatur erhitzt, bis man wahrnahm, dass das Antimon geschmolzen war. Als die Temperatur die angegebene, ungefähr 432°, erreicht hatte, wurde durch die obere Oeffnung in den Tiegel ein Stückchen Faulbaumholz in Form eines Zündhölzchens gebracht. Es schlug sogleich eine lange, sehr glänzende und folglich sehr kohlereiche Flamme aus der Oeffnung bis zu einer Höhe von 0,25 Metern hervor, die einer Leuchtgasflamme gleich kam. Nachdem die Flamme erlöscht war, wurde ein zweites Hölzchen in den Tiegel gebracht und so fortgefahren. Die so erzeugte Kohle war sehr leicht, sehr zerreiblich und liess sich schon zwischen den Fingern zerdrücken.

Später werde ich die physikalischen Eigenschaften dieser Kohlen angeben, welche, obgleich bei derselben Temperatur erhalten, doch nur den Namen mit einander gemein haben. In folgender Tabelle sind die Producte beider Versuche enthalten:

Tabelle B.

Art der Verkohlung.	Temperatur der Verkohlung.	Gewicht des bei 150° getrockneten Holzes. Vor der Verkohlung	Gewicht des bei 150° getrockneten Holzes. Nach der Verkohlung	Quantität der a. 100 Th. Holz entwickelten flüchtigen Substanzen.	Quantität der a. 100 Th. Holz erhaltenen Kohle.
		Gr.	Gr.		
Langsame Verkohlung	432°	90,45	17,07	81,13	18,87
Schnelle Verkohlung	432°	69,72	6,25	91,04	8,96

In dem zweiten Falle wurde nur halb so viel Kohle als in dem ersten erhalten. Für die Praxis ist es also vortheilhaft, die Verkohlung so langsam als möglich vorzunehmen, um die möglich grösste Ausbeute an Kohle zu erhalten.

Analyse der Kohlen.

Analytisches Verfahren. Unter den Methoden, welche zur Analyse organischer Substanzen angewendet worden sind, wählte ich diejenige aus, welche von Dumas und Stass zur Analyse des Diamants und zur Bestimmung des Kohlenstoffaequivalentes benutzt worden ist.

Der Apparat musste jedoch, weil Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff u. s. w. zu bestimmen waren, einigermaassen abgeändert werden.

Fünf bis sechs Decigrammen der zu analysirenden Kohle werden noch warm aus dem Verkohlungsapparate genommen und in einen Porcellan- oder Platinnachen gebracht, welcher in eine kleine verschliessbare Glasröhre eingeschoben werden kann. Hierdurch ist es möglich, das Gewicht der Kohle bei Abschluss feuchter Luft genau zu bestimmen. Nach dem Wägen bringt man den Nachen, aus der Röhre entfernt und auf ein Platinblech gelegt, in eine 0,02 Meter weite und 0,65 Meter lange Porcellanröhre, welche sich in einem irdenen Ofen befindet. Der vordere Theil dieser Röhre ist mit oxydirten Kupferdrehspähnen gefüllt. Dieser Theil der Röhre wird beim Beginn der Verbrennung zuerst zum Glühen erhitzt, während gleichzeitig durch den Apparat aus einem Gasometer Sauerstoffgas geleitet wird, welches vor seinem Eintritt durch die Verbrennungsröhre

durch mehrere U-förmige Röhren geht, die mit Schwefelsäure befeuchtete Bimssteinstückchen und Kalistücken enthalten.

Wenn das Kupferoxyd vollständig im Glühen ist, so wird der Theil der Porzellanröhre, welcher den Nachen enthält, mit glühenden Kohlen umgeben. Die zu analysirende Kohle entzündet sich und verbrennt. Die Verbrennungsproducte werden durch den Sauerstoffstrom über das Kupferoxyd geleitet und dadurch vollständig zu Wasser und Kohlensäure oxydirt. Ersteres wird in einer U-förmigen Röhre, welche mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtete Bimssteinstücken enthält, absorbirt; letztere wird von concentrirter Kalilauge aufgenommen, die sich in zwei Liebig'schen Kugelapparaten befindet. Da durch den Gasstrom aus letzteren Apparaten stets Feuchtigkeit mit fortgerissen wird, so werden noch einige U-förmige Röhren angefügt, die Schwefelsäure und Kali enthalten. Die Verbrennung der Kohle währt ohngefähr zehn Minuten, alsdann tritt reiner Sauerstoff aus dem Apparate. Geschieht dieses, so verschliesst man den Hahn des Sauerstoffgasometers und öffnet ein anderes Gasometer, in welchem atmosphärische Luft befindlich ist. Die Luft verdrängt binnen fünf Minuten den Sauerstoff vollständig aus dem Apparat. Nach Beendigung der Verbrennung werden nicht allein die Apparate gewogen, welche die Kohlensäure und das Wasser aufgenommen haben, sondern auch der Platinnachen, welcher noch warm in die oben erwähnte verschliessbare und tarirte Glasröhre gebracht wird und die von der Kohle zurückbleibende Asche in reinem Zustande enthält.

Analyse von Kohlen des nämlichen Holzes, bei zunehmenden Temperaturen dargestellt. Folgende Tabelle enthält die Details aller Analysen der Kohle der ersten Reihe. Ich bemerke hierbei, dass alle Proben frei von hygroscopischem Wasser waren, da sie noch warm sogleich nach der Verkohlung in ein Glasgefäss eingeschlossen worden waren. Von jeder Probe wurden mindestens zwei Analysen angestellt und die Zahlen erst dann angenommen, wenn die Resultate fast gleich waren.

Tabelle C.

Die mittlere Zusammensetzung von Kohlen desselben Holzes bei zunehmenden Temperaturen dargestellt.

No.	Temperatur des Verkohlens.	In 100 Theilen: Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff und Stickstoff.	Asche.	Bemerkungen.
1	150	47,510	6,120	46,290	0,080	Ich bezeichne mit dem Namen Kohle die Producte, die aus dem Holze bei einer gewissen Temperatur erhalten worden sind.
2	160	47,605	6,064	46,271	0,085	
3	170	47,775	6,195	45,953	0,098	
4	180	48,936	5,840	45,123	0,117	
5	190	50,614	5,115	44,062	0,221	
6	200	51,817	3,994	43,976	0,226	
7	210	53,373	4,903	41,538	0,200	
8	220	54,570	4,150	41,393	0,217	Alle diese Kohlen sind unvollkommen gebrannt.
9	230	57,146	5,508	37,047	0,314	
10	240	61,307	5,507	32,705	0,515	
11	250	65,587	4,810	28,967	0,632	
12	260	67,890	5,038	26,493	0,559	
13	270	70,453	4,641	24,192	0,855	S. rothe Kohle, beginnt zerreibl. z. werd., eign. s. z. Jagdpulver.
14	280	72,639	4,705	22,097	0,568	Rothkohlen, die sich in Bezug auf die Farbe der Schwarzkohle nähern.
15	290	72,494	4,981	21,929	0,610	
16	300	73,236	4,254	21,962	0,569	
17	310	73,633	3,8295	21,812	0,744	
18	320	73,573	4,8305	21,086	0,518	
19	330	73,551	4,626	21,333	0,476	
20	340	75,202	4,406	19,962	0,477	
21	350	76,644	4,136	18,441	0,613	S. schwarze Kohle, d. s. ebenso w. d. folg. z. Kriegspulver eign.
22	432 a)	81,643	1,961	15,245	1,162	a) Schmelzp. d. Antimons,
23	1023	81,974	2,297	14,148	1,597	„ „ Silbers,
24	1100	83,292	1,702	13,793	1,224	„ „ Kupfers,
25	1250	88,138	1,415	9,259	1,199	„ „ Goldes,
26	1300	90,811	1,583	6,489	1,151	„ „ Stahles,
27	1500	94,566	0,7395	3,840	0,664	„ „ Eisens,
28	Ueber 1500	96,517	0,6215	0,936	1,945	„ „ Platins,

Harte und sehr schwarze Kohlen

Bemerkungen über die vorhergehenden Kohlenanalysen. Aus der vorhergehenden Tabelle folgt:

Dass die Menge des Kohlenstoffes, welchen die Kohlen enthalten, sich mit der Temperatur der Verkohlung vermehrt. Indessen hat die grösste Hitze, welche möglich war zu erzeugen, der Schmelzpunkt des Platins, nicht hingereicht, um durch Glühen der Kohle reinen Kohlenstoff zu erzeugen.

Analyse schnell oder langsam bereiteter Kohlen. Ich habe

bereits den beträchtlichen Unterschied erwähnt, welchen die Dauer der Verkohlung in der Ausbeute bewirkt. Die Analysen der Producte, welche bei den beiden in der Tabelle B bezeichneten Operationen erhalten wurden, bieten ebenfalls einen bemerkenswerthen Unterschied in ihrem Gehalt an Kohlenstoff.

Tabelle D.

Art der Verkohlung.	Temperatur der Verkohlung.	Practischer Gehalt an: Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff, Stickstoff und Verhalt.	Asche.
Langsame Verkohlung	432°	82,106	2,190	14,849	0,955
Schnelle Verkohlung	432°	79,589	2,169	15,736	2,506

Man bemerkt eine Differenz von $2^1/_2$ % Kohlenstoff zwischen beiden Kohlen. Es ist wahrscheinlich, dass durch schnelle Anwendung von Hitze die Kohle entweder in den Zustand einer Verbindung, oder in Russ und Theer übergeführt wird. Es geschieht daher mit Absicht, wenn bei der Fabrication des Leuchtgases, welche nichts anderes als eine sehr schnelle Destillation ist, die Steinkohle in eine glühende Retorte gebracht wird, wodurch kohlenstoffreichere Producte erzeugt werden. Die Art der Verkohlung bei der Pulverfabrication ist mit einer schnellen Verkohlung gleich zu stellen, und ich werde später erwähnen, dass diess ein neuer Beweis für die Unzweckmässigkeit des Verfahrens ist; denn im letzteren Falle handelt es sich im Gegentheil darum, die grösste Menge von Kohle zu erzeugen und soviel als möglich einem Verlust von Kohle durch das Entweichen flüchtiger Verbindungen vorzubeugen.

Bemerkungen über die Zersetzung des Holzes durch Wärme.

Die Verkohlung, als chemische Operation betrachtet, bezweckt die Zersetzung des Holzes durch Wärme, bei Abschluss der Luft. Bei dieser Zersetzung geschieht in der That eine Trennung *des Kohlenstoffs* von den das Holz constituirenden

Gasen, ohne dass jedoch diese Trennung vollständig ist. Der Kohlenstoff theilt sich in zwei unveränderliche Theile, von denen der eine mit einer gewissen Menge Gas verbunden in der Retorte zurückbleibt, während der andere mit dem Rest der gasförmigen Stoffe entweicht. Die folgende Tabelle stellt diese Erscheinungen in einer Weise dar, welche sie merkwürdiger erscheinen lässt, indem sie auf der einen Seite die Zusammensezzung der Kohle, auf der andern die der verflüchtigten Stoffe enthält, welche durch die Verkohlung von 100 Theilen Holz, das vorher bei 150° getrocknet war, gebildet werden.

Tabelle E.

Producte der Zersetzung des Holzes durch Hitze oder Verkohlung.

Temperatur der Verkohlung	Zersetzungsproducte d. Holzes b. d. Verkohlung					Totalgewicht der Producte.
	Zurückbleibende feste Stoffe oder Kohle			Verflüchtigte Stoffe		
	Kohlenstoff	Gas.	Asche.	Kohlenstoff	Gas.	
150°	47,51	52,41	0,08	—	—	100
160	46,66	51,26	0,08	0,85	1,15	100
170	45,18	49,28	0,09	2,33	3,12	100
180	43,36	45,12	0,11	4,15	7,26	100
190	41,50	40.31	0,18	6,01	12,00	100
200	39,95	36,97	0,18	7,56	15,34	100
210	39,03	39,96	0,15	8,48	18,38	100
220	36,83	30,51	0,16	10,68	21,82	100
230	31,64	23,56	0,17	15,87	28,76	100
240	31,14	18,39	0,26	16,37	32,84	100
250	32,58	16,78	0,31	14,93	35,40	100
260	27,31	12,69	0,23	20,20	39,57	100
270	26,17	10,65	0,32	21,34	41,52	100
280	26,27	9,68	0,21	21,24	42,60	100
290	24,71	9,17	0,21	22,80	43,11	100
300	24,62	8,80	0,19	22,89	43,50	100
310	24,20	8,43	0,24	23,31	43,82	100
320	23,71	8,35	0,17	23,80	43,97	100
330	23,37	8,25	0,15	24,14	44,09	100
340	23,71	7,68	0,14	23,80	44,67	100
350	22,73	6,75	0,18	24,78	45,56	100
432	15,40	3,25	0,22	32,11	49,02	100
1023	15,37	3,12	0,30	32,14	49,11	100
1100	15,32	2,86	0,22	32,19	49,41	100
1250	15,81	1,91	0,22	31,70	50,36	100
1300	15,86	1,40	0,20	31,65	50,89	100
1500	16,37	0,83	0,11	31,14	51,55	100
Ueber 1500	14,48	0,23	0,29	33,03	51,97	100

Aus vorhergehender Tabelle ergeben sich folgende Resultate:

1) Wenn Holz in irgend einem fest verschlossenen Gefässe irgend einer erhöhten Temperatur ausgesetzt wird, so giebt es ein fixes Product, Kohle, welche stets Gas in Verbindung zurückhält. Die Menge des Gases variirt je nach der Wärme, welche bei der Verkohlung angewendet wird: zwischen 150 und 200° hält die Kohle ohngefähr ihr gleiches Gewicht Gas zurück, bei 250° = $^1/_2$, bei 300° = $^1/_3$, bei 350° = $^1/_7$, bei 400° = $^1/_2{}^0$, und bei 1500° etwas mehr als $^1/_{100}$ ihres Gewichts an Gas.

2) Die bei der Verkohlung verflüchtigten Stoffe führen stets Kohlenstoff in beträchtlicher Menge mit fort. Sie bestehen aus Kohlenstoff und Gas, dessen Zusammensetzung sehr bemerkenswerth ist; denn man findet darin, zwischen 150 und 350°, 1 Kohlenstoff auf 2 Gas, und zwischen 350 — 1500°, 1 Kohlenstoff auf $1^1/_2$ Gas. Diese Zusammensetzung ist sehr verschieden von der der fixen Substanz, welche als Kohle in der Retorte zurückgeblieben ist; in dieser sieht man im Gegentheil die Menge des zurückgehaltenen Gases beträchtlich abnehmen.

3) Bei der Verkohlung trennt sich der Kohlenstoff und theilt sich in zwei ungleiche, je nach der Temperatur veränderliche Theile, von denen der eine in der Kohle zurückbleibt, und der andere mit den flüchtigen Stoffen entweicht. Die Menge des entweichenden Kohlenstoffs wächst mit der Temperatur; bei 200° ist sie $^1/_5$, bei 250° = $^1/_2$; zwischen 300 und 350° ist sie der Menge gleich, welche in der Kohle zurückbleibt, und zwischen 400 und 1500° ist sie das Doppelte.

Zweite Reihe.

Kohlen, von dem nämlichen Holze bei steigenden Temperaturen in vollkommen verschlossenen Gefässen erhalten.

Bereitung der Kohlen bei steigenden Temperaturen in vollkommen verschlossenen Gefässen aus demselben Holze. Es schien mir der Untersuchung werth zu sein, Holz in vollkommen verschlossenen Gefässen zu verkohlen, ohne irgend ein flüchtiges Product entweichen zu lassen, und die neuen, bei allmählich gesteigerter Temperatur erhaltenen Producte der Prüfung zu unterwerfen. Zu diesem Zwecke bereitete ich eine Reihe von Holz-Bündeln des Faulbaumes, von denen jedes vorher bei 150° getrocknet, 1 Grm. wog. Ich brachte jedes in eine starke

Glasröhre, und schmolz die beiden Enden derselben zu. Das Bündel nahm fast den ganzen Raum der Röhre ein, um die geringste Menge Luft eingeschlossen zu halten. Alle diese Röhren wurden nach einander in den kleinen Apparat gebracht, dessen ich mich bei den vorigen Verkohlungen bediente, und drei Stunden lang einem Strom überhitzten Wasserdampfes ausgesetzt, wobei die Temperatur von 10 zu 10°, von 150 bis auf 350° gesteigert wurde. Zu jedem Versuch, welcher bei einer bestimmten Temperatur gemacht wurde, wurden vier Röhren angewandt, welche einzeln in metallene Behälter verschlossen waren, damit, wenn eine von ihnen springen sollte, nicht die andere auch mit beschädigt würde. Von vier Röhren widerstanden zwei oder drei vollkommen, während die übrigen mit heftigem Knall zertrümmert und im Innern ihres Behälters als ein feines Pulver gefunden wurden. Das Zertrümmern geschah am häufigsten bei den Versuchen, welche bei höheren Temperaturen, zwischen 300 und 350° angestellt wurden.

Die nicht zerbrochenen Röhren hatten folgendes Ansehen: sie waren durchsichtig und liessen das verkohlte Holzbündel erkennen, nebst einer Flüssigkeit von ohngefähr einem Kubikcentimeter, welche bisweilen hell und etwas gelb gefärbt, am häufigsten aber milchigt weiss und undurchsichtig war. Ich werde diese später untersuchen.

Das Oeffnen dieser Röhren, in denen Gase und Flüssigkeiten bedeutend comprimirt sein mussten, bot mir grosse Schwierigkeiten dar, weil ich die darin enthaltenen flüssigen und festen Stoffe zuerst wägen, dann untersuchen und analysiren wollte. Wurde die äusserste Spitze der Röhre, welche mit starker Leinwand umwickelt war, in freier Luft abgebrochen, so wurde sogleich unter sehr heftiger Detonation die Röhre zu einem Pulver zertrümmert, die Kohle in kleine zähe Stücken zerrissen und die Flüssigkeit umhergespritzt. Ich versuchte die Röhre unter Wasser, unter Quecksilber zu öffnen, allein es glückte mir eben so wenig; nur war der Knall etwas schwächer. Endlich gelang mir das Oeffnen vollkommen durch folgendes Mittel: die ausgezogene Spitze der verschlossenen Röhre wurde über einer Weingeistlampe erweicht; dadurch gab sie dem Druck des Gases allmählich nach und öffnete sich in eine unmerkliche Spalte, aus welcher das Gas mit pfeifendem Ton ausströmte. Die Kohle und

die Flüssigkeit blieb vollkommen unversehrt, sie konnte dann mit Leichtigkeit herausgenommen und gewogen werden. Um das Gewicht dieser Substanzen zu prüfen, wurde die Röhre vor und nach dem Oeffnen über der Lampe gewogen; der entstehende Gewichtsverlust gab die Menge des entwichenen, also des erzeugten Gases. Alsdann wurde dieselbe Röhre bei 150° in einem Strome überhitzten Wasserdampfes getrocknet; der Gewichtsverlust zeigte die Menge der erzeugten flüssigen Stoffe. Durch diese beiden Wägungen erfuhr ich endlich die Menge der festen Substanz, der Kohle, welche 1 Grm. Holz bei seiner Verkohlung gegeben hatte.

Ich erwähne hier noch einer merkwürdigen Thatsache: das Glas, welches vor und nach der Verkohlung stets durchsichtig blieb, wurde dann beim gelinden Erwärmen über der Flamme undurchsichtig, und bedeckte sich innerhalb mit einer weissen, anhängenden, emailartigen Schicht, welche ohne Zweifel nichts anderes war, als eine dicke Lage von Kieselsäure, die von der Zersetzung des Glases herrührte. Dieses war durch die gebildeten Gase und Flüssigkeiten unter Mitwirkung des innern bedeutenden Druckes stark angegriffen worden.

Tabelle F.

Verkohlung des Faulbaumholzes in vollkommen verschlossenen Gefässen und bei steigender Temperatur.

No.	Temperatur der Verkohlung.	Menge des der Verkohlung unterworfenen Holzes.	Gew. nach der Verkohlung. der Kohle.	der Flüssigkeiten.	der Gase.	Ansehen der erhaltenen Kohle.
		Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	
1	160°	1	0,974	0,016	0,010	Das Holz war rothgelb und die Röhre
		1	0,980	0,010	0,010	etwas braun gefärbt.
2	180°	1	0,930	0,020	0,050	Kohle braunroth, zerreiblich, färbte das
		1	0,932	0,018	0,050	Papier; die Röhre war ausgekleidet von einer Menge rother theerartiger Tröpfchen.
3	200°	1	0,877	0,023	0,100	Die Kohle gab auf dem Papier einen
		1	0,874	0,026	0,100	Strich und hatte die gewöhnliche Textur der Kohle. Die Röhre war durch Absatz von Theer sehr gefärbt.
4	220°	1	0,843	0,027	0,130	Schwarze Kohle von gewöhnlichem An-
		1	0,864	0,016	0,120	sehen, gab einen Strich auf dem Papier.

No.	Temperatur der Verkohlung.	Menge des der Verkohlung unterworfenen Holzes.	Gew. nach der Verkohlung. der Kohle.	der Flüssigkeiten.	der Gase.	Ansehen der erhaltenen Kohle.
		Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	
5	240°	1	0,830	0,020	0,150	Schwarze Kohle von gewöhnlichem Ansehen, gab einen Strich auf dem Papier.
		1	0,825	0,025	0,150	
6	260°	1	0,825	0,025	0,150	Schwarze Kohle, bedeckt mit Bläschen geschmolzenen Theers, färbte das Papier sehr schwierig.
		1	0,828	0,022	0,150	
7	280°	1	0,838	0,012	0,150	Schwarze, sehr harte Kohle, ritzte das Papier, ohne abzufärben; hatte das Ansehen einer Substanz, welche anfängt zu schmelzen.
		1	0,827	0,023	0,150	
8	300°	1	0,786	0,034	0,180	Schwarze, geschmolzene, poröse Substanz, an der Röhre stark anhaftend, noch eine Spur von holzartiger Textur.
		1	0,783	0,037	0,180	
9	320°	1	0,787	0,013	0,200	Schwarze, glänzende, vollkommen geschmolzene, zusammengezogene Substanz; von porösem Ansehen sehr ähnlich dem Steinkohlenkoke.
		1	0,787	0,013	0,200	
10	340°	1	0,791	0,009	0,200	Substanz der fetten geschmolzenen Backkohle ähnlich; sie war in der Röhre geflossen, und haftete an ihr stark an.
		1	0,785	0,015	0,200	

Der beträchtliche Druck, welcher auf die Bestandtheile des Holzes einwirkt, hat die Producte der Verkohlung bedeutend modificirt. Die verflüchtigten oder besser die vom Holze getrennten Stoffe haben nur eine geringe Menge Kohlenstoff aufgenommen, der grösste Theil der letzteren blieb im festen Zustande als Kohle zurück. Diese Beobachtung wird übrigens durch die folgende Tabelle noch bemerkenswerther, welche die Ausbeute an Kohle vergleicht, die entweder nach dem gewöhnlichen Verfahren (Tabelle A) oder in einem ganz verschlossenen Gefässe erhalten wurde.

Tabelle G.

	Ausbeute an Kohlen in Procenten.	
Temperatur der Verkohlung.	Nach gewöhnlichen Verfahren verkohltes Holz (Tab. A.)	In vollkommen verschlossenen Gefässen verkohltes Holz (Tab. F.)
160°	98,00	97,4
180°	88,59	93,0
200°	77,10	87,7
220°	67,50	86,4
240°	50,79	83,0
260°	40,23	82,50
280°	36,16	83,8
320°	31,77	78,7
340°	29,66	79,1

Bemerkungen über die in verschlossenen Gefässen bereiteten Kohlen vom nämlichen Holze. — Das Ansehen dieser Kohlen ist ganz eigenthümlich:

1. Bei 180° erhält man eine rothe, sehr zerreibliche Kohle, welche vollkommen, hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften, der rothen Kohle gleicht, die gewöhnlich eine Wärme von 280° erfordert. Diese Aehnlichkeit bezieht sich aber nur auf ihre physikalischen Eigenschaften, denn in ihren chemischen Eigenschaften, in ihrer Zusammensetzung, unterscheiden sich beide Kohlen beträchtlich, wie man aus der Tabelle H ersehen kann. Diese neue Kohle ist hinsichtlich ihrer constituirenden Elemente wenig vom Holz verschieden; sie ist in der That noch Holz, welches durch die Wärme und den beträchtlichen Druck in ihrer physischen Natur so verändert ist, dass sie die physikalischen Eigenschaften der Kohle erhalten hat. Wenn es möglich wäre, einen Apparat zu erfinden, in welchem in Grossen diese Verkohlungsart ausgeführt werden könnte, so würde diess für die Pulverfabrikation von grossem Nutzen sein, da nach diesem neuen Verfahren 100 Kilogrm. Holz 93 Kilogrm. rothbraune Kohle liefern, anstatt dass man nach den vollkommensten Verfahren nur 35 bis 40 Kilogrm. erhält.

2. Bei 300° und darüber kommt das Holz wirklich in Fluss, so dass es zusammensinkt und der Röhre anklebt. Beim Wiedererkalten ist es glänzend, spiegelnd, porös, hart, zerbrechlich und vollkommen geschmolzener, fetter Steinkohle ähnlich. Man würde es in wirkliche Steinkohle verwandelt halten. Diese im Kleinen ausgeführte Verkohlung könnte vielleicht eine gute Erklärung der Bildung der brennbaren Mineralien abgeben. Da das Holz, der geringen Hitze von 300°, aber in einem verschlossenen Gefässe ausgesetzt, ganz das Ansehen der Steinkohle hat, so wird man wohl auch annehmen können, dass beträchtliche Anhäufungen von Holz, welches einst unter mächtigen Schichten aufgeschwemmten Landes begraben wurde, durch irgend einen Umstand, z. B. in Folge tiefer Spalten nach den centralen, heisseren Theilen der Erde, einer Wärme von 180° ausgesetzt worden sein, und gleichsam in einem völlig verschlossenen Gefässe, dessen Deckel die darüber liegenden Erdschichten darstellten, eine wirkliche Verkohlung erlitten haben könnte, so dass sie allmählich,

entweder in Lignit oder in Anthracit oder in Steinkohlen umgewandelt wurden.

Tabelle H.

Mittlere Zusammensetzung der Kohlen, welche in völlig verschlossenen Gefässen und bei steigenden Temperaturen dargestellt waren.

No.	Temperatur der Verkohlung.	Elementar-Substanzen, welche in 100 Theilen Kohle gefunden wurden.			
		Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff, Stickstoff u. Verlust.	Aschen.
1	160°	49,0175	5,3045	45,5325	0,154
2	180°	56,5235	6,1880	37,0940	0,198
3	200°	61,0420	5,2470	33,4270	0,294
4	220°	66,4185	4,9830	28,0150	0,5885
5	240°	67,1340	5,1675	25,9230	1,7705
6	260°	67,6215	5,0995	25,2580	2,0315
7	280°	64,6010	5,4245	26,7680	3,2005
8	300°	67,5760	4,5655	27,3270	0,5835
9	320°	65,6185	4,6700	18,5425	4,0720
10	340°	77,0705	4,7065	14,0415	3,8375

Ich beendige diese Abtheilung mit einer Bemerkung über die Aschen.

Man sieht mit Verwunderung, dass diese Kohlen, zwischen 260 bis 340° dargestellt, 3 und 4 Procent Asche enthalten, anstatt dass in den Kohlen, welche bei denselben Temperaturen und nach dem gewöhnlichen Verfahren dargestellt werden (siehe Tabelle C) $^1/_2$ p. C. gefunden wird. Diese Thatsache ist indessen ohne Zweifel ganz richtig; denn bei der Analyse wurde die Kohle vollständig verbrannt, und hinterliess nur einen salzigen, weissen Rückstand, welcher vollkommen frei von Kohlenstoff war. Man muss demnach annehmen, dass bei dem gewöhnlichen Verfahren der Verkohlung die sich verflüchtigenden Stoffe ohngefähr 3 p. C. mineralische Substanzen, wie Kalk, Natron, Kali u. s. w. mechanisch mit fortreissen oder in Verbindung mit Wasserstoff, analog den bekannten Verbindungen, Kalium-Arsen-Kohlenwasserstoff u. s. w. verflüchtigen. (Die physikalischen und chemischen Eigenschaften werden in einer späteren Abhandlung mitgetheilt werden.)

Dritte Reihe.

Kohlen der Pulverfabriken.

Bereitung der Kohlen der Pulverfabriken. — Ich habe aus den Pulverfabriken von Angoulême, Bouchet, Metz, Saint-Chamas, Saint-Medard, Saint-Ponce und Vonges Kohlen verschiedener Hölzer erhalten, welche in den verschiedenen Etablissements entweder durch Ersticken der in offenen Gefässen bereiteten, oder durch Destillation des Holzes in gusseisernen Cylindern dargestellt werden. Diese verschiedenen Kohlen, in kleine Bündel wie die vorhergehenden vereinigt, wurden durch dieselben Mittel, allmählich bei einer Temperatur von 150° ausgetrocknet, und der Analyse unterworfen. Hierzu rechne ich auch die Kohle, welche in Esquerdes durch Behandlung des Holzes mit überhitzten Wasserdampfe in einem eigens dazu construirten Apparate bereitet wird und zur Fabrikation des Jagdpulvers dient. Obige Kohlen enthalten 6,5 bis 7,5 p. C. Wasser. Da sie mehrere Monate in den Magazinen der Pulverfabriken von Esquerdes aufbewahrt worden waren, so ist es wahrscheinlich, dass ihr Wassergehalt von dem hygrometrischen Zustande der Luft dieses Ortes abhängig war; und es wäre möglich, dass diese Feuchtigkeit verschieden wäre von der, welche sie in der Regel bei der Fabrikation zurückhalten. Diese Bemerkung soll nur verhindern, eine Thatsache zu verallgemeinern, welche nur zufällig ist.

Holzkohlen in Kesseln bereitet. — In gusseiserne hemisphärische Kessel von 1,20 M. Durchmesser und 84 Centimeter Tiefe, welche bis an ihren oberen Rand in den Boden eingegraben sind, werden einige Hände voll angezündetes Holz geworfen, welches man sorgfältig durch allmählich zugefügtes Holz bedeckt, um so viel als möglich die Flamme zu ersticken. Wenn der Kessel gefüllt ist, bedeckt man ihn mit einem gusseisernen Deckel, welcher mit einigen kleinen Oeffnungen versehen ist, durch die die flüchtigen Producte entweichen können. Man erhält von 100 Kilogrammen Holz, von gewöhnlicher Feuchtigkeit, ohngefähr 20 schwarze Kohle.

Analyse der in Kesseln bereiteten Kohlen.

Die Analyse wurde nach oben angegebener Weise ausgeführt.

Tabelle I.

Procente der in den Kohlen gefundenen Elemente.				Ort der Pulverfabrik.
Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff, Stickstoff und Verlust.	Asche.	
81,028	3,2398	14,981	0,7802	Angoulême
73,961	3,0190	22,575	0,475	Bouchet
80,364	3,6140	15,1437	0,9425	Metz
74,894	3,6190	21,0242	0,475	Saint-Chamas
79,928	3,1886	16,0259	0,8685	Saint-Medard
81,067	3,0022	15,0250	0,9125	Saint-Ponce
76,010	2,9821	19,8646	1,641	Vonges
83,034	3,421	12,096	1,446	Esquerdes

Bei näherer Betrachtung dieser Tabelle und andrer Analysen, welche ich hier nicht anführe, finden wir mehrere interessante Thatsachen:

1. Die Kohlen haben bei derselben Verkohlung abweichende Zusammensetzung; man erhält rothe Kohle mit 73 p. C. Kohlenstoff und schwarze Kohle mit 85 p. C. Die Kohle, welche die Mitte des Kessels einnimmt, ist reicher an Kohlenstoff, als die des Bodens und der Oberfläche. Die Kohlen, welche sich zwischen dem Boden und der Oberfläche befinden, bieten ebenfalls Abweichungen dar.

2. Die Zusammensetzung der Kohlen in den verschiedenen Pulverfabriken ist nicht dieselbe; der Kohlenstoffgehalt variirt im Mittel von 73 bis 83 p. C. Die verschiedenen Pulverarten aus verschiedenen Fabriken werden nicht einander gleich sein, und dieselbe Kraft entwickeln, da sie trotz der Anwendung gleicher Gewichtsmengen nicht denselben wirklichen Gehalt besitzen.

Es kann kaum von Nutzen sein, mit so grosser Sorgfalt die Reinheit des Salpeters und des Schwefels zu überwachen, wenn die Kohle Differenzen von zehn p. C. in ihrer Reinheit darbieten kann. Die zwei Pulverfabriken, welche die rothe Kohle mit 70 p. C., und die schwarze Kohle mit 85 p. C. bei der Bereitung desselben Pulvers anwenden, bedienen sich nicht derselben Gewichtsmenge und stellen ein Pulver von verschiedener

Zusammensetzung dar. Es ist demnach nöthig, dieses Verfahren der Verkohlung abzuändern, und durch ein anderes zu ersetzen, welches identische Kohlen liefert.

Holzkohlen durch Destillation des Holzes in gusseisernen Cylindern erhalten. — In einen gusseisernen Cylinder von 65 Centimeter Durchmesser und 1,10 Meter Länge, der horizontal auf einem Feuerheerd liegt, werden ohngefähr 60 Kilogrammen Holz gebracht. Das Holz verliert allmählich beim Erhitzen seine flüchtigen Producte und verwandelt sich in eine Masse verschiedener, schwarzer, rother und unvollkommener Kohlen. Von 100 Kilogrammen Holz erhält man 30 bis 33 Kilogrammen dieser Kohlen, die ohngefähr bis zu einem Drittel aus rother Kohle bestehen, und gewöhnlich zur Bereitung des Jagdpulvers verwendet werden.

Tabelle J.

Mittlere Zusammensetzung der Kohlen, welche bei der Destillation des Holzes in gusseisernen Cylindern erhalten werden.

No.	Procentgehalt der Kohlen an				Ort der Pulverfabrik.	Bemerkungen.
	Kohlenstoff	Wasserstoff.	Sauerstoff, Stickstoff u. Verlust.	Asche.		
1	71,1805	2,521	25,9855	0,3085	Bouchet	Zu extrafeinem Jagdpulver.
2	74,011	2,6465	22,3475	0,513	Bouchet	Zu feinem Jagdpulver.
3	70,3765	2,655	26,4955	0,4815	Angoulême	
4	72,090	4,341	22,7105	0,873	Esquerdes	Zu extrafeinem Jagdpulver.
5	75,664	3,382	20,2225	0,7855	Esquerdes	Zu feinem Jagdpulver.

Bei dieser Art der Verkohlung wird gleichzeitig rothe Kohle mit 70 p. C. Kohlenstoff und schwarze Kohle mit 84 p. C. erzeugt. Diese Differenzen beweisen die Fehlerhaftigkeit des Verfahrens und machen eine Abänderung desselben nothwendig.

Kohlen durch Behandlung des Holzes mit überhitzten Wasserdämpfen erhalten. — Der grosse Apparat, zur Erzeugung von Kohlen, durch Behandlung des Holzes mit überhitzten Wasserdämpfen, dient ausschliesslich zur Bereitung von Jagdpulver. Die Nummern 1, 2, 3 und 4 der Tabelle L sind Proben rother Kohlen, die bei der gewöhnlichen Fabrikation

gewonnen wurden. Aus 100 Kilogrammen Holz, von gewöhnlicher Feuchtigkeit, erhält man 35 bis 40 p. C. rother Kohlen. Ich glaube, dass in diesem Apparate ohngefähr 280° nöthig sind, um die zum Jagdpulver zu verwendende rothe Kohle zu erhalten. Ich habe versucht, diese Temperatur zu überschreiten, um stärker gebrannte Kohlen zu erhalten, welche den in Kesseln bereiteten ähnlich wären. Die Nummern 5 und 6 der Tabelle I. sind solche Proben; sie erreichen aber, wie man ersieht, den Kohlenstoffgehalt der letztern Kohlen nicht. In diesem letzteren Falle war es unmöglich, weniger als 29 p. C. Kohlen aus dem Holz zu erhalten.

Da der Wasserdampf des grossen Apparates nicht hinreichend erhitzt werden konnte, um schwärzere, stärker gebrannte, kohlenstoffreichere Kohlen zu erhalten, so erneuerte ich meine Versuche in dem ebenfalls in einer früheren Abhandlung beschriebenen kleinen Apparate, indem auch die Retorte erhitzt wurde, und also Schlangenrohr und Retorte ihre besonderen Feuerungen hatten. Ich hoffte durch Vermehrung der Wärme, nämlich durch mehr oder weniger starkes Erhitzen der Retorte, unabhängig von der Erhitzung des Dampfes, das Entweichen der flüchtigen Bestandtheile des Holzes zu erleichtern. Meine Vermuthungen wurden, wie man aus folgender Tabelle ersieht, bestätigt.

Tabelle K.

Nummer des Versuches.	Gew. des Holzes (Faulbaum) vor der Verkohlung.	Gew. des Holzes nach der Verkohlung.	Die aus 100 Th. Holz erhaltene Menge Kohle.	Bemerkungen.
1	0,550	0,155	28,18	Durch alleiniges Erhitzen des Dampfes.
2	0,550	0,160	29,09	
3	0,550	0,165	30,00	
4	0,550	0,107	19,45	Durch Erhitzen des Dampfes u. d. Retorte.
5	0,550	0,108	19,09	Anmerk.: Vor der Verkohlung war das
6	0,550	0,110	20,00	Holz bei 150° getrocknet worden.

Man ersieht, dass beim blossen Erhitzen des Dampfes 30 p. C. Kohle, während bei gleichzeitigem Erhitzen des Schangenrohres und der Retorte nur 19 p. C. erhalten wurden, ein Ergebniss, das dem analog ist, welches bei der Verkohlung von Holz bei ohngefähr 1200° erhalten wurde (Tabelle A). Die bei *obigen drei* Versuchen entwickelte Wärme war indessen dieselbe,

und überschritt nicht 442°, da ein Antimonkorn, in den Apparat gelegt, nicht geschmolzen wurde.

Hieraus geht demnach die wichtige Thatsache hervor, dass das Holz, welches einem Strom erhitzten Wasserdampfes in einer ebenfalls erhitzten Retorte ausgesetzt wird, in der aber die Temperatur 450° nicht übersteigt, eben so stark verkohlt, eben so von seinen flüchtigen Producten befreit wird, als wenn es bei 1200°, bei Weissglühhitze, in einem Tiegel erhitzt wird. In diesem Falle wirkt der Dampf als erhitzendes und zugleich als mechanisches Mittel; er wirkt nicht kräftiger wegen der Zunahme der Temperatur, denn, wie ich mich überzeugt habe, ist die verbrauchte Menge des Brennmaterials bei demselben Resultat viel geringer; er erleichtert einfach das Entweichen der flüchtigen Stoffe, eben so wie ein warmer Wind die Verdampfung des Wassers beschleunigt.

Die Nummern 5 und 6 der Tabelle L enthalten die Analysen der Kohle Nummer 3 der Tabelle K, und die No. 7 und 8 die der Kohle No. 6 derselben Tabelle. Diese letzteren Kohlen haben denselben Kohlenstoffgehalt, wie die bei 1250° dargestellten (Tabelle C). Man sieht, dass mit ohngefähr bis 350° erhitztem Wasserdampf und Erhitzung der das Holz enthaltenden Retorte, es möglich sein wird, in demselben Apparat, die verschiedenen Kohlenarten zu erhalten, die zur Bereitung der verschiedenen Pulver verwendet werden, nämlich: rothe Kohlen, mit 70 p. C. Kohlenstoff für das Jagdpulver, und schwarze Kohlen mit 85 p. C. für das Militairpulver.

Tabelle I.

Analysen von Kohlen, welche durch Behandlung des Faulbaumholzes mit überhitzten Wasserdämpfen erhalten wurden. (Pulverfabrik Esquerdes.)

Nummer der Kohlen.	Gewicht d. analysirten Kohle.	Elementar-Substanzen. Gefunden. Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff, Stickstoff u. Verlust.	Asche.	Berechnet in Procenten. Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff, Stickstoff u. Verlust.	Asche.	Bemerkungen.
	Grm.									
1	0,695	0,4914	0,0327	0,1639	0,0070	70,706	4,707	23,583	1,007	
2	0,371	0,2607	0,0212	0,0871	0,0020	70,269	5,739	23,477	0,539	Gewöhnliche Fabrikation für Jagdpulver.
3	0,778	0,5552	0,0366	0,1797	0,0065	71,364	4,704	23,098	0,835	
4	0,588	0,4281	0,0228	0,1321	0,0050	72,812	3,885	22,466	0,850	
5	0,567	0,4355	0,0155	0,1130	0,0030	76,808	2,738	19,929	0,529	Durch alleiniges, möglichst
6	0,455	0,3509	0,0177	0,0839	0,0025	77,135	3,900	18,440	0,549	stark. Erhitz. d. Dampfes.
7	0,4545	0,4087	0,0122	0,0266	0,0070	89,939	2,684	5,852	1,540	Durch gleichz. Erhitzen d.
8	0,567	0,5012	0,0143	0,0445	0,0070	88,399	2,523	7,849	1,235	Dampfes und der Retorte.

Vierte Reihe.

Kohlen verschiedener Holzarten.

Bereitung der Kohlen aus verschiedenen Holzarten bei 300°. — Zwei und siebenzig verschiedene, einheimische und exotische Holzarten wurden wie früher in kleine Bündel gebracht, die eine möglichst gleiche Anzahl von Aesten enthielten; diese wurden nach und nach in dem nämlichen Apparate zwei Stunden lang in einem Strome bis 150° erhitzten Wasserdampfes getrocknet, und dann drei Stunden lang durch Behandlung des bis 300° erhitzten Dampfes in demselben Apparate verkohlt. Diese letzte Temperatur wurde zur Darstellung gleichmässiger Kohlen sorgfältig constant erhalten; die erhaltenen Kohlen wurden sogleich in trockne Gläser gebracht.

Die verschiedenen, bei derselben Temperatur verkohlten Hölzer liefern nicht dieselbe Menge Kohle; so giebt Ebenholz 52 p. C. und Rosskastanie 30 p. C. Kohle; diese beiden Arten weichen am meisten ab.

Gewisse Hölzer derselben Temperatur ausgesetzt, treten viel schwieriger ihre flüchtigen Theile ab; so liefert der Kork 62 p. C. eines Productes, was keine Kohle ist, da es hart, elastisch und wenig vom Kork verschieden ist; es scheint durch die Wärme von 300° nur versengt zu sein. Es waren 350° nöthig, um den Kork in eine stark rothe und zerreibliche Kohle zu verwandeln.

Tabelle II.

Verschiedene Hölzer bei 150° getrocknet und bei 300° verkohlt.

Nummer	Holzart.	Austrocknung. Gew. d. Holzes. Vor dem Trocknen.	Austrocknung. Gew. d. Holzes. Nach dem Trocknen.	Austrocknung. Verlust. In Bezug auf das Gewicht des getrockneten Holzes.	Austrocknung. Verlust. Procent.	Verkohlung. Gew. d. vorher bei 150° getrockn. Holzes. Vor der Verkohlung.	Verkohlung. Gew. d. vorher bei 150° getrockn. Holzes. Nach der Verkohlung.	Verkohlung. Mengen von Kohle aus 100 Th. Holz erhalten.	Bemerkungen. (Die folgenden Zahlen bezeichnen das Alter d. Holzes.)
1	Mahagoni	115,25	98,00	17,25	8,80	98,00	44,00	44,89	—
2	Agaricus (salicis)	62,36	49,20	13,16	21,32	49,20	20,00	40,64	3—5 Jahr
3	Stechginster (ajonc)	122,58	95,50	27,08	22,86	95,50	32,70	34,24	desgl.
4	Elsbeerbaum (alizier, droulier)	148,11	68,40	79,71	51,91	68,40	27,60	40,35	8—10 Jahr
5	Weissdorn	167,40	111,50	45,90	27,88	115,50	38,70	34,70	desgl.
6	Erle	98,58	84,00	14,58	14,90	84,00	28,90	34,40	desgl.
7	Aylanthe (Vernis du Japon	112,07	78,60	33,47	29,91	78,60	29,30	37,27	5—6 Jahr
8	Blasenbaum (baguenaudier)	65,76	54,50	11,26	17,12	54,50	19,00	34,85	desgl.
9	Kokospalme	91,30	77,50	13,80	15,12	77,50	29,40	37,93	—
10	Eisenh ol	94,62	81,60	13,02	13,76	81,60	35,70	43,75	Bruchstück e. Lanze e. Wilden
11	Bois de lettre	91,17	77,50	13,67	15,00	77,50	34,30	44,25	—
12	Birke	112,73	70,80	41,93	37,20	70,80	24,20	34,17	10—12 Jahr
13	Schneeball	117,93	95,20	22,73	19,27	95,20	30,50	32,03	6—8 Jahr
14	Faulbaum	125,13	108,00	17,13	13,69	108,00	36,30	33,61	2—3 Jahr
15	Buchsbaum	82,00	71,70	11,70	12,56	71,70	29,00	40,44	—
16	Bignonie	68,63	51,70	16,93	24,67	51,70	16,20	31,33	8—10 Jahr
17	Kirschbaum	188,63	121,00	67,63	35,85	121,00	43,00	35,53	15—20 Jahr
18	Hainbuche	125,21	104,50	20,71	16,54	104,50	36,00	34,44	desgl.
19	Kastanienbaum	61,48	40,20	21,28	34,61	40,20	14,50	36,06	10—15 Jahr
20	Eiche	151,30	128,00	23,30	15,40	128,00	59,00	46,09	—
21	Hanfstengel	56,38	51,50	4,88	14,23	51,50	20,20	39,22	—
22	Geisblatt	87,01	51,40	35,61	40,93	51,40	19,00	36,96	4—5 Jahr
23	Clematis	88,65	43,00	45,65	51,50	43,00	16,70	38,83	desgl.
24	Quittenbaum	104,54	70,00	34,54	33,04	70,00	23,30	33,28	8—10 Jahr
25	Cornus sanguinea	164,41	90,50	73,91	43,80	90,50	30,20	33,36	4—5 Jahr
26	Haselstaude	106,78	75,60	31,18	29,20	75,60	24,80	32,79	desgl.
27	*Gekrempelte Baumwolle.*	30,70	27,80	2,90	9,44	27,80	7,40	37,41	—

Nummer	Holzart.	Austrocknung. Gew. d. Holzes Vor dem Trocknen.	Austrocknung. Gew. d. Holzes Nach dem Trocknen.	Austrocknung. Verlust. In Bezug auf das Gewicht des getrockneten Holzes.	Austrocknung. Verlust. Procent.	Verkohlung. Gew. d. vorher bei 150° getrockn. Holzes. Vor der Verkohlung.	Verkohlung. Gew. d. vorher bei 150° getrockn. Holzes. Nach der Verkohlung.	Verkohlung. Mengen von Kohle aus 100 Th. Holz erhalten.	Bemerkungen. (Die folgenden Zahlen bezeichnen das Alter d. Holzes.)
28	Cytisus	66,80	47,20	19,60	29,33	47,20	17,00	36,01	15—20 Jahr
29	Ebenholz	154,59	141,50	12,79	8,39	141,50	76,85	54,30	—
30	Hagebuttenstrauch	112,06	82,50	29,56	26,38	82,50	30,70	37,21	10 Jahr
31	Berberis	93,09	66,50	26,59	28,57	66 50	22,80	34,28	desgl.
32	Ahorn	122,68	94 80	27,88	22,72	94,80	32,00	33,75	6—7 Jahr
33	Esche	155,76	129,20	26,50	17,39	129,20	43,00	33,28	30—40 Jahr
34	Spindelbaum	86,89	56,00	30,89	35,55	56,00	20,50	36,60	8—10 Jahr
35	Guajac	309,54	278,50	31,04	10,03	278,50	116,60	41,86	—
36	Ginster	73,99	63,00	10,99	14,85	63,00	21,00	33,33	3—5 Jahr
37	Wachholder	110,33	67,30	43,03	39,00	67,30	29,00	43,07	8—10 Jahr
38	Johannisbeere	90,83	68,70	22,13	24,36	68,70	24,50	35,66	3—4 Jahr
39	Stechpalme	181,35	113,00	68,35	37,69	113,00	36,40	32,21	8—10 Jahr
40	Taxus	194,14	175,20	18,94	9,75	175,20	80,70	46,06	—
41	Binsen	14,67	13,00	1,67	11,39	13,00	5,00	38,46	—
42	Kork	26,52	25,00	1,52	5,75	25,00	15,70	62,80	—
43	Epheu	82,06	61,00	21,06	25,67	61,00	21,20	34,75	15—20 Jahr
44	Blauer Flieder	94,42	60,60	33,82	35,82	60,60	19,30	31,84	8—10 Jahr
45	Kastanie	116,16	62,20	53,96	46,45	62,20	19,20	36,86	20—30 Jahr
46	Lerchenbaum	132,33	95,50	36,83	27,83	95,50	38,50	40,31	10—12 Jahr
47	Vogelbeerbaum (merisier à grappes)	118,15	96,00	22,15	18,75	96,00	31,40	32,70	4—5 Jahr
48	Mispelbaum	44,04	38,50	5,54	16,16	38,50	13,70	35,57	8—10 Jahr
49	Ulme	134,27	122,00	12,27	9,13	122,00	42,20	34,59	—
50	Waizenstroh	66,93	58,20	8,73	13,13	58,20	24,80	46,99	—
51	Palmenbaum	92,05	79,50	13,55	13,63	79,50	31,40	39,49	—
52	Pappel(Stamm)	47,11	25,70	21,41	45,45	25,70	8,00	31,12	15 Jahr
53	Pappel (Wurzel)	34,94	22,00	14,94	37,00	22,00	9,00	40.90	desgl.
54	Pappel(Blätter)	24,20	10,50	13,70	56,61	10,50	4,30	40,95	desgl.
55	Meeresfichte (Pinus maritima)	89,48	47,00	42,48	47,47	47,00	19,50	41,48	10 Jahr
56	Fichte (pin sauvage)	62,20	37,30	31,90	46,10	37,30	15,20	40,75	desgl.

Nummer	Holzart.	Austrocknung. Gew. d. Holzes. Vor dem Trocknen.	Austrocknung. Gew. d. Holzes. Nach dem Trocknen.	Austrocknung. Verlust. In Bezug au das Gewicht des getrockneten Holzes.	Austrocknung. Verlust. Procent.	Verkohlung. Gew. d. vorher bei 150° getrockn. Holzes. Vor der Verkohlung.	Verkohlung. Gew. d. vorher bei 150° getrockn. Holzes. Nach der Verkohlung.	Verkohlung. Mengen von Kohle aus 100 Th. Holz erhalten.	Bemerkungen. (Die folgenden Zahlen bezeichnen das Alter d. Holzes.)
57	Platane	125,33	108,00	17,33	13,82	108,00	37,50	34,69	10 Jahr
58	Birnbaum	147,26	114,80	32,46	22,47	114,80	36,60	31,88	7—8 Jahr
59	Aepfelbaum	169,85	147,00	22,85	13,99	147,00	51,00	34,69	desgl.
60	Pflaumenbaum	250,50	182,00	68,50	27,34	182,00	62,00	34,06	desgl.
61	Robinia	100,96	67,90	33,06	32,31	67,90	22,70	33,42	10—12 Jahr
62	Satiney	83,08	74,00	9,08	10,93	74,00	38,50	52,00	—
63	Weide	95,91	81,50	14,41	15,03	81,50	27,50	33,74	8—10 Jahr
64	Vermod. Weide	—	—	—	—	23,00	12,00	52,17	Dieses Holz, d. Zündschwamm ähnlich, war v. e. völlig vermoderten Stamm.
65	Hollunder	197,29	141,50	55,79	28,02	141,50	52,80	37,31	8—10 Jahr
66	Sycomore	135,04	84,40	50,64	37,50	84,40	28,50	33,76	12—15 Jahr
67	Thuja canad.	72,16	50,70	21,46	29,11	50,70	20,00	39,44	desgl.
68	Linde	127,94	70,00	57,94	45,31	70,00	22,30	31,85	—
69	Espe	105,10	91,50	13,60	12,94	91,50	32,00	34,97	—
70	Hartriegel	113,65	78,00	35,65	31,22	78,00	25,00	32,05	8—10 Jahr
71	Weinstock	44,19	37,50	6,69	15,15	37,50	13,76	36,53	10—12 Jahr
72	Holz v. Herculanum	1,50	1,30	0,20	13,33	49,50	24,60	49,69	Unterm Schutt zu Herculanum gefunden.

Die Verschiedenheit der Ausbeute an Kohle wird durch die folgende Tabelle sichtbarer, wo die Hölzer nach der Grösse hrer Ausbeute geordnet sind.

Tabelle N.

Verkohlung verschiedener Holzarten bei 300°.

No.	Verkohlung bei 300°. Holzart bei 150° getrocknet.	Procentische Ausbeute an Kohlen.	No.	Verkohlung bei 300°. Holzart bei 150° getrocknet.	Procentische Ausbeute an Kohlen.
1	Kork	62,80	37	Johannisbeerstrauch	35,66
2	Ebenholz	54,30	38	Mispelbaum	35,57
3	Satiney	52,00	39	Kirschbaum	35,53
4	Vermoderte Weide	52,17	40	Espe	34,87
5	Holz von Herculanum	49,69	41	Baguenaudier (Blasenbaum)	34,85
6	Stroh	46,99	42	Epheu	34,75
7	Eiche	46,09	43	Weissdorn	34,70
8	Taxus	46,06	44	Platane	34,69
9	Mahagoni	44,89	45	Aepfelbaum	34,69
10	Bois de lettre	44,25	46	Ulme	34,59
11	Eisenholz	43,75	47	Hainbuche	34,44
12	Wachholder	43,07	48	Eller	34,40
13	Guajac	41,86	49	Berberis	34,28
14	Meerfichte	41,48	50	Stechginster	34,24
15	Pappel (Blätter)	40,95	51	Birke	34,17
16	Pappel (Wurzel)	40,90	52	Pflaumenbaum	34,06
17	Fichte (pin. sauvage)	40,75	53	Sykomore	33,76
18	Agaricus (salicis)	40,64	54	Ahorn	33,75
19	Buchsbaum	46,44	55	Weide	33,74
20	Alizier	40,35	56	Faulbaum	33,61
21	Lerchenbaum	40,31	57	Robinia	33,42
22	Palmbaum	39,49	58	Cornus sanguinea	33,36
23	Thuja canad.	39,44	59	Ginster	33,33
24	Hanfstengel	39,22	60	Esche	33,28
25	Clematis	38,83	61	Quittenbaum	33,28
26	Binsen	38,46	62	Haselstaude	32,79
27	Kokosbaum	37,93	63	Vogelbeerbaum	32,70
28	Baumwolle	37,41	64	Stechpalme	32,21
29	Hollunder	37,31	65	Hartriegel	32,05
30	Aylanthe	37,27	66	Schneeball	32,03
31	Hagebuttenstrauch	37,21	67	Birnbaum	31,88
32	Geisblatt	36,96	68	Linde	31,85
33	Spindelbaum	36,60	69	Flieder	31,84
34	Weinstock	36,53	70	Bignonia	31,33
35	Kastanienbaum	36,06	71	Pappel (Stamm)	31,12
36	Cytisus	36,01	72	Kastanienbaum	30,86

Uebersicht der Resultate.

Obgleich es schwierig ist, die Resultate dieser noch unvollständigen Arbeit kurz zusammen zu fassen, so ergeben sich doch daraus folgende Resultate:

1. Das bei verschiedenen Temperaturen verkohlte Holz erzeugt eine um so geringere Menge von Kohle, je höher die Temperatur der Verkohlung gewesen ist. So wird bei 250° eine Ausbeute von 50% Kohle erhalten; bei 300° ist sie 33%; bei 400° ohngefähr 20%; und bei 1500° werden 15% erhalten. Letztere Temperatur ist die höchste, welche erhalten werden konnte, sie entspricht dem Schmelzpunkt des Platins.

2. Das Holz, einer bestimmten Temperatur ausgesetzt, erzeugt eine Menge von Kohle, die der Dauer der Verkohlung proportional ist. So war, bei zwei aufeinanderfolgenden Verkohlungen, beide bei 400°, von denen die eine sehr langsam, die andere sehr rasch ausgeführt wurde, die Ausbeute an Kohle im ersten Falle zweimal grösser als im zweiten.

3. Der im Holze normal enthaltene Kohlenstoff theilt sich während der Verkohlung in zwei Theile, von denen der eine in der Kohle zurückbleibt, und der andre mit den flüchtigen Stoffen entweicht. Diese Theilung ändert sich mit der Temperatur der Verkohlung; bei 250° beträgt der in der Kohle zurückbleibende Kohlenstoff das doppelte von dem, welcher sich verflüchtigt hat; zwischen 300—350° sind beide Theile gleich, von da an bis zu 1500° beträgt die Menge des entwichenen Kohlenstoffs das Doppelte von der, welche in der Kohle zurückgeblieben ist.

4. Der Kohlenstoff der Kohle ist proportional der Temperatur der Verkohlung; bei 250° enthält sie 65% Kohlentsoff; bei 300° 73%, bei 400° 80%; von da bis zu 1500° ohngefähr 96%; es ist aber nicht möglich gewesen, die Kohle in reinen Kohlenstoff zu verwandeln, selbst nicht bei der höchsten Temperatur, die hervorgebracht werden konnte, beim Schmelzpunkte des Platins.

5. Die Kohle enthält stets Gas und auch die grösste Hitze konnte sie nicht davon gänzlich befreien. Die Menge von Gas welche sie zurückhält, wechselt mit der Temperatur der Verkohlung;

bei 250° beträgt sie die Hälfte des Gewichts der Kohle; bei 300° ein Drittel; bei 350° ein Viertel; bei 400° ein Zwanzigstel und bei 1500° ohngefähr ein Hundertel.

Die vorhergehenden Thatsachen zeigen, welchen ausserordentlichen Einfluss die Temperatur und die Dauer bei der Verkohlung desselben Holzes sowohl auf die Ausbeute als auf die Zusammensetzung der Kohle ausüben.

6) Das in vollkommen verschlossenen Gefässen verkohlte Holz lässt keinen grossen Theil des Kohlenstoffs austreten, wie es bei der gewöhnlichen Verkohlung der Fall ist. Der Kohlenstoff wird fast gänzlich im festen Zustande in der Kohle zurückgehalten; daher ist auch die Ausbeute der letztern bei weitem beträchtlicher. Zwischen 150 und 350° beträgt sie ohngefähr 80%, also nahe das Dreifache der gewöhnlichen Ausbeute.

7) Bei der gewöhnlichen Verkohlung erzeugt das Holz keine *rothe Kohle*, die den Anfang der Verkohlung, bei ohngefähr 250°, bildet und deren Ausbeute höchstens 40% beträgt. In vollkommen verschlossenen Gefässen verändert sich das Holz bei 180° in die rothe Kohle und die Ausbeute ist 90% ohngefähr, nämlich mehr als das doppelte.

8) Das in vollkommen verschlossenen Gefässen befindliche Holz, einer Temperatur von 300 — 400° ausgesetzt, erleidet eine wirkliche Schmelzung. Es fliesst und haftet den Gefässen an. Nach dem Erkalten hat es alle organische Textur verloren, und stellt eine schwarze, spiegelnde, poröse, geschmolzene Masse dar. Diese gleicht vollkommen der Pechkohle, welche einer anfangenden Schmelzung ausgesetzt gewesen ist. Dieser Versuch liefert vielleicht die einfachste Erklärung der Bildung der mineralischen Brennmaterialien.

9) Die in vollkommen verschlossenen Gefässen dargestellten Kohlen enthalten zehnmal mehr Asche, als die nach dem gewöhnlichen Verfahren dargestellten. Man muss demnach annehmen, dass in diesem letztern Falle die während der Destillation oder Verkohlung entweichenden flüchtigen Stoffe mit sich, entweder mechanisch oder chemisch verbunden, eine sehr grosse Menge von Mineralsubstanzen mit fortführen, aus denen die Aschen bestehen.

10) Die Verkohlung des Holzes in Kesseln unter freiem Himmel, wie sie in den Pulverfabriken ausgeführt wird, giebt

keine homogene Kohle; man findet darin 73%, und 85% Kohlenstoff; die in der Mitte des Kessels befindliche Kohle ist mehr gebrannt, reicher an Kohlenstoff, als die, welche sich auf dem Boden oder an der Oberfläche befindet.

11) Die in den Kesseln dargestellten Kohlen haben je nach den verschiedenen Pulverfabriken eine verschiedene Zusammensetzung; sie enthalten nicht dieselbe Menge Kohlenstoff und bieten Differenzen von 10% dar. Der Gehalt des Pulvers ist demnach in der Wirklichkeit in den verschiedenen Fabriken nicht derselbe. Der Gehalt der Kohle ist aber wichtiger als der des Salpeters und des Schwefels. Die schwarzen, in dem Kessel bereiteten Kohlen enthalten im Mittel 82—84% Kohlenstoff.

12) Die durch Destillation des Holzes in gusseisernen Cylindern dargestellten Kohlen bieten in ihrer Zusammensetzung dieselben Abweichungen dar; man findet darunter Kohlen mit 70 und mit 76% Kohlenstoff.

Wir machen dieselbe Bemerkung wie oben hinsichtlich der Gewichtsbestimmung des Jagdpulvers, zu dem diese Kohlen in der Regel bestimmt sind. Man kann annehmen, dass die sehr rothe Kohle, welche vorzüglich für genanntes Pulver geeignet ist, höchstens 70% Kohlenstoff enthält.

13) Die durch Behandlung des Holzes mit überhitztem Wasserdampf erhaltenen Kohlen bieten in ihrer Darstellung mehr Regelmässigkeit dar. Es können vollkommen roth gebrannte Kohlen mit 70% und sehr schwarze Kohlen mit 88% Kohlenstoff nach Willkühr dargestellt werden. Dieses Verfahren, welches noch im Entstehen begriffen ist, wird, wenn es mehr geprüft und besser angewendet ist, die Reihe der nöthigen Kohlen, von den röthesten an bis zu den schwärzesten, erzeugen können. Es ist ihm vorbehalten, wegen der Gleichmässigkeit seiner Producte, die beiden alten Verfahren, deren Mängel ich hier bezeichnet habe, zu verdrängen.

Der grösste Fortschritt in der Pulverfabrication wird wohl der sein, ein Verfahren der Verkohlung einzuführen, welches nach Belieben, bei dem nämlichen Brande, Kohlen liefert, die homogen und von constanter, bestimmter Beschaffenheit oder Kohlengehalt sind.

14) Die Verkohlung von 72 Holzarten bei der nämlichen Temperatur hat erwiesen, dass die Ausbeute an Kohle verschie-

den ist: sie differirt von 54—30%. Die Natur des Holzes hat demnach Einfluss auf die Menge der zu erzeugenden Kohle.

Hiermit ist diese erste Arbeit beendigt. Es bleibt noch übrig, die Analysen der 72 Kohlensorten der Tabelle M auszuführen und zu prüfen, ob sie bei gleichem Gewicht dieselbe Menge Kohlenstoff enthalten. Ferner ist es noch nöthig, die physikalischen und chemischen Eigenschaften aller Kohlen zu untersuchen, welche den Gegenstand meiner Studien ausgemacht haben. Diese Untersuchungen werden der Gegenstand einer zweiten Abhandlung sein, welche die gegenwärtige ergänzen soll.

Endlich werde ich eine sehr wichtige Arbeit, die ich bereits 1848 angefangen habe, wieder vornehmen, nämlich die Revision der Zusammensetzung aller Pulver. Ich werde die Menge des Schwefels und Salpeters mit dem Kohlenstoff der Kohle in atomistische Beziehung bringen. Alsdann wird die Fabrication, wenn sie die empirischen Verfahren verlässt, einen rationellen Weg betreten, und Pulver erzeugen, welche einander gleich, identisch, analog fest bestimmten Verbindungen sind, deren Wirkungen, gleich wie bei andern chemischen Verbindungen, im Voraus gekannt und bestimmt werden können. Die bis jetzt befolgten Bereitungsweisen des Pulvers hat uns die Alchemie vorgeschrieben, es ist Zeit, dass die reine Chemie dieses Erbe verbessere, wie sie es mit andern gewerblichen Künsten gethan hat.

LVIII.

Anwendung der Metallreduction auf nassem Wege zur qualitativen Analyse.

Vom

Prof. Dr. *Fischer*.

(Aus d. 28. Jahresber. d. schles. Gesellsch. f. vaterl. Cultur.)

Folgendes Referat hat sich über diesen Vortrag im Nachlasse des Verf. vorgefunden, welches, wie es scheint, nur als Bruchstück einer grösseren Arbeit über diesen Gegenstand zu betrachten ist.

So wie das bisherige Verfahren durch Anwendung von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium, so setzt auch das folgende die Auflösung der Metalloxyde, demnach ihre Verbindung mit Säuren voraus. Wenn bei jenem alle Basen in vier Gruppen getrennt werden, so findet bei diesem, welches sich freilich nur auf einen Theil derselben bezieht, die Trennung in weit mehr Abtheilungen, ja mit wenigen Ausnahmen in die der einzelnen Basen selbst statt.

Kann diesemnach das darzustellende Verfahren das bisherige nicht entbehrlich machen, so verdient es doch in den Fällen, in welchen es angewandt werden kann, insofern eine besondere Berücksichtigung, als durch dasselbe das Endresultat der Untersuchung, die Ausmitteluug der einzelnen Metalle, weit leichter und schneller als nach dem bisherigen erhalten wird.

Gegründet ist dieses Verfahren auf das Verhalten der Metalle, nach welchem eine Anzahl derselben aus ihren Auflösungen wiederhergestellt werden und eine Anzahl diese Reduction bewirken. Mit wenigen Ausnahmen sind es aber dieselben Metalle, welche einerseits reducirbar und andererseits reducirend sind. So wie in electrischer, so bilden nämlich die Metalle in Hinsicht der chemischen Verwandtschaft, welche ja auf dem electrischen Gegensatze beruhet, und namentlich in Hinsicht ihrer Verwandtschaft zum Sauerstoff, eine Reihe, in welcher, wenn von dem gegen alle andern sich negativ verhaltenden und folglich den geringsten Grad der Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzenden ausgegangen wird, jedes folgende relativ, positiv und negativ ist, das erste zu dem vorhergehenden und das zweite zu dem folgenden, es ist demnach oxydirbarer als das vorhergehende und weniger oxydirbar als das folgende, folglich reducirt es das erste und wird von dem zweiten reducirt. Wie also das erste Metall dieser Reihe ein nur reducirbares, so ist das letzte ein bloss reducirendes.

Eine solche nach dem electrischen System gebildete chemische Reihe findet aber in der Erfahrung nicht statt. Denn abgesehen, dass die meisten Metalle nicht reducirbar und vielleicht auch nicht reducirend sind — was wohl darin seinen Grund hat, dass dieser Reduction auf nassem Wege die Flüssigkeit, das Wasser etc. entgegenwirkt — so giebt es selbst bei der geringen *Anzahl der* Metalle, welche eine solche Reihe in chemischer Be-

ziehung bilden, viele Abweichungen von dem Verhalten derselben in electrischer Hinsicht. So giebt es Paare, von denen das eine das andere nicht reducirt, z. B. Gold und Platin, Kupfer und Wismuth; ein anderes Paar, wo jedes das andere wiederherstellt, wie Zinn und Blei; mehrere, welche von einem und demselben weit oxydirbareren Metall nicht reducirt werden, wie z. B. Kupfer, Zinn und Blei nicht von Mangan reducirt werden; und endlich giebt es auch einzelne Metalle, die aus allen andern Salzen durch bestimmte oxydirbare Metalle leicht und vollständig wieder hergestellt werden, während sie in einem bestimmten Salze der Reduction widerstehen, so z. B. wird das Silber aus allen andern Auflösungen durch Eisen und Nickel, so wie durch die andern reducirenden Metalle leicht reducirt, nicht aber aus der salpetersauren Auflösung.

Ich habe vor einer grossen Reihe von Jahren diese Metallreduction auf nassem Wege umständlich untersucht und die Resultate in der im Jahre 1830 herausgegebenen Schrift „das Verhältniss der chemischen Verwandtschaft zur galvanischen Electricität“ (S. 77– 145) zusammengestellt. Dabei habe ich auch alle diese Abweichungen näher erörtert und den Grund derselben im Allgemeinen dahin angegeben, dass bei diesem Process noch andere Verwandtschaftsverhältnisse als bloss die zum Sauerstoff thätig sind.

Nach dieser Untersuchung besteht die Reihe der reducirbaren Metalle aus:

Gold, Platin, Palladium, Silber, Quecksilber, Antimon, Kupfer, Wismuth, Zinn, Blei und Kadmium,

und die der reducirenden aus:

Zink, Kadmium, Eisen, Zinn, Blei, Kobalt, Wismuth, Nickel, Spiessglanz, Quecksilber, Silber und Palladium*).

*) Die in der angeführten Schrift S. 145 aufgestellte Tabelle über diese beiden Metallreihen enthält noch als reducirbare die andern Platinmetalle: *Osmium, Iridium* etc., so wie Tellur, Arsen und Eisen, und als reducirende Arsen, Tellur und Uran. Ich lasse sie aber hier aus dem Grunde unberücksichtigt, weil ich die Versuche nur mit äusserst geringen Mengen und zugleich nicht reiner Beschaffenheit dieser Metalle angestellt habe, und sie jedenfalls von keinem besonderen Einfluss auf die Anwendung dieses Verfahrens sind. Die beobachtete Reduction des Eisens aber (S. 141) ist unter Umständen erfolgt, wie sie bei dieser Anwendung nicht vorkommen.

Das Verfahren, um durch die Reduction die in einer Auflösung enthaltenen Metalle qualitativ zu bestimmen, welches — vorläufig — nur auf die angestellten reducirbaren Metalle sich beschränkt, ist im Allgemeinen folgendes:

Zunächst wird ein Theil der Auflösung — nach dem Grade der Sättigung ist dazu ein oder ein paar Tropfen hinreichend — mit Zink, als dem Metall, welches alle der ersten Reihe reducirt, in Berührung gebracht. Findet Reduction statt, so wird ein anderer Theil der Einwirkung des Kadmium und bei erfolgender Reduction der des Eisens ausgesetzt, und so fort, bis das angewandte reducirende Metall keine Reduction bewirkt. Das Nähere zur Ausmittelung der einzelnen Metalle in der abgeschiedenen Gruppe der reducirten enthält das folgende spezielle Verfahren. Hingegen ist in dem angegebenen schon die Abwesenheit bestimmter Metalle deutlich dargethan, sobald durch entsprechende reducirende keine Reduction erfolgt. So z. B. wird durch Palladium, wenn es keine Reduction bewirkt, die Abwesenheit von Gold und Platin, von Silber zugleich die von Palladium, und endlich wenn Kadmium nicht wirkt, die Abwesenheit aller andern Metalle ausser Kadmium selbst — vorausgesetzt, dass durch Zink eine Reduction stattgefunden hat, — dargethan.

Um speziell die einzelnen Metalle zu erkennen, erfordert das Verfahren:

1) eine Anzahl der Metalle aus der Reihe der reducirbaren und reducirenden, in Form von Platten, Lamellen;
2) eine Anzahl reducirender Metalle in Form von Stäbchen.

(Die Platten so wie die Stäbchen werden in der Art wie die Probirnadeln für die Silberprobe durch ein Charnier beweglich mit einander verbunden.)

Der Zweck dieser Apparate ist nicht bloss der, um in allen Fällen das geeignete Metall zur Reduction anwenden zu können, sondern um mit dem reducirenden und einem andern Metalle, welches das aus der Auflösung auszuscheidende nicht zu reduciren vermag — also aus einem electrisch-positiven und einem electrisch-negativen Metall — eine Kette zu bilden und diese zur Reduction anzuwenden. Durch die verschiedene Form der Metalle in beiden Apparaten ist dieses sehr bequem zu bewerkstelligen, indem auf die Metallfläche des nicht reducirenden die

Auflösung gebracht und das Stäbchen des reducirenden Metalls durch dieselbe in Berührung mit der Platte gesetzt wird. Durch diese Anwendung einer galvanischen Kette wird nicht nur die Reduction beschleunigt, sondern, was weit wichtiger ist, das reducirte Metall sicherer nach seinen characteristischen Eigenschaften erkannt, als bei der Anwendung des reducirenden Metalls allein. Der Grund davon ist, dass im letzteren Falle das reducirte Metall sich an dem reducirenden selbst, bei Anwendung der Kette hingegen an dem nicht reducirenden — negativen — anlegt. Dadurch aber, dass das reducirende Metall an der Stelle des reducirten aufgelöst wird und dabei seine Oberfläche das metallische Ansehen, Farbe, Glanz etc. verliert, ist das sich darumlegende reducirte Metall, besonders wenn es, wie hier vorausgesetzt werden muss, in geringer Menge abgeschieden wird, nicht sicher zu erkennen, wohl aber in der geringsten Menge bei Anwendung der Kette, deren negatives Metall, auf welchem es abgeschieden wird, unverändert seine Metallfläche behält. Besonders muss in den Fällen die Kette angewandt werden, in welchen das reducirte Metall auf dem reducirenden zu einer Art Lagerung oder Amalgam sich verbindet, wie dieses z. B. bei der Reduction des Kupfers durch Zink oder Zinn der Fall ist, da dann das Characteristische des reducirten Metalls nicht wahrgenommen werden kann.

Die Wahl der beiden Metalle zur Kette bestimmt die Natur des aus der Auflösung zu reducirenden Metalls, dabei ist es vortheilhaft, wenn dieses ein weisses oder graues ist, zum negativen ein gefärbtes, Gold oder Kupfer, und wenn es ein gefärbtes, ein weisses, Platin oder Silber, anzuwenden.

Um nun speziell die Auflösung auf alle in derselben möglichst enthaltenen*) reducirbaren Metalle zu prüfen, werden folgende Versuche angestellt.

Angenommen, die Auflösung, eine salzsaure, enthalte alle reducirbaren Metalle, die darin sein können, das Zink habe daher

*) Es versteht sich von selbst, dass es von der Natur der Säure, mit welcher die Metalloxyde verbunden sind, abhängen wird, welche von den angegebenen reducirbaren Metallen in der Auflösung enthalten sein können. So z. B. wenn die Salze Chlorverbindungen sind, so wird kein Silber, und wenn sie salpetersauer sind, kein Gold und kein Platin in der Auflösung sein.

bei einem vorläufigen Versuche mit wenigen Tropfen eine bedeutende Abscheidung der reducirten Metalle bewirkt, so wird

1) ein Theil der Auflösung auf das Silberblech gebracht, und zwar muss dazu eine grössere Menge, als sonst nöthig ist, angewandt werden, weil dieselbe Flüssigkeit noch zu den folgenden Versuchen dienen soll. Es erfolgt die Reduction von Gold, Platin und Palladium, die zugleich mit dem gebildeten Chlorsilber das Silberblech fest überziehen. Die nähere Prüfung des reducirten Metalls, ob es aus einem, oder aus zweien, oder allen dreien der bezeichneten Metalle besteht, wird später angegeben werden.

Nachdem das Silber nicht mehr einwirkt, wird

2) die Flüssigkeit durch eine Pipette von der Silberplatte aufgesogen, auf ein Goldblech gebracht und der Einwirkung der Wismuthgoldkette ausgesetzt. Das Quecksilber wird reducirt, welches auch dann sicher zu erkennen ist, wenn zugleich Antimon, falls es in der Auflösung enthalten wäre, mit reducirt worden wäre, indem dieses, als krystallinisches Pulver abgeschieden, leicht vom Golde weggewischt werden kann, das Quecksilber hingegen, welches das Gold amalgamirt, fest an der Oberfläche haftet und nicht nur durch die characteristische Farbe und Spiegelung, sondern besonders dadurch sich von allen andern Metallen unterscheidet, dass, wenn durch einen Tropfen Salpetersäure, auf die amalgamirte Stelle gebracht, das Quecksilber aufgelöst wird, das Gold an dieser Stelle nicht mit der eigenthümlichen gelben, sondern mit einer braunrothen Farbe erscheint*).

3) Nach erfolgter Abscheidung des Quecksilbers wird die Flüssigkeit wieder vermittelst einer Pipette von dem Goldblech auf ein Platin- oder Silberblech gebracht nnd ein Eisenstäbchen hineingestellt. Das Kupfer, welches dabei reducirt wird, bildet

*) Der Grund davon ist, dass das Quecksilber das Gold nicht bloss oberflächlich überzieht, wie dieses durch andere Metalle unter diesen Umständen bewirkt werden kann, sondern dass es sich mit demselben zu einem Amalgam verbindet; wird nun von diesem durch Salpetersäure das Quecksilber aufgelöst, so bleibt das Gold mit einer unebenen und wenig glänzenden Oberfläche an dieser Stelle zurück, wodurch es eben so aussieht, wie das aus der Auflösung durch Eisenoxydulsalze und dergleichen *gefällte*.

auf der Platte einen festen Ueberzug mit der characteristisch rothen Farbe*).

Von der von Kupfer befreiten Auflösung wird

4) ein Theil zur Prüfung auf Zinn der Einwirkung des Bleies und

5) ein Theil zur Prüfung auf Blei der Einwirkung des Zinns ausgesetzt.

In beiden Fällen erfolgt die Ausscheidung des reducirten Metalls an dem reducirenden selbst. Die Verbindung desselben mit einem negativen zu einer Kette ist hier ohne allen Nutzen. Dagegen wird die Reduction sehr gefördert durch Mitwirkung der Wärme.

Die Flüssigkeit wird daher in zwei Glasröhrchen vertheilt und in dem einen mit dem hineingestellten Zinnblatt und in dem andern mit einem Bleiblatt bis zum Kochen erhitzt. Die Flächen beider Metalle müssen rein, am besten frisch geschabt sein. Beide Metalle werden dann schnell reducirt, wobei das reducirte Blei das Zinnblatt als eine Metallfläche überzieht, das reducirte Zinn hingegen legt sich an dem Blei als feine Dendriten an.

6) Um endlich das Kadmium zu reduciren wird die Auflösung vom vierten Versuch**), aus welcher das etwa enthaltene Blei durch ein schwefelsaures Salz gefällt worden ist, der Einwirkung des Zinks ausgesetzt.

Ist die Auflösung eine salpetersaure, welche ebenfalls die

---

*) Das Eisen reducirt freilich auch Wismuth, welches ungeachtet der verdünnten Auflösung darin enthalten sein kann, aber dieses Metall wird als krystallinisches Pulver abgeschieden, und kann eben so von dem festen Ueberzug, den das Kupfer bildet, weggewischt werden, wie im zweiten Versuche des mitreducirten Antimon von dem gebildeten Amalgam. Zinn und Blei werden zwar auch von Eisen reducirt aber unter besonderen Umständen, welche bei diesen Versuchen nicht vorkommen.

**) Wie bereits erwähnt, bedarf es zwar zu diesen Versuchen nur wenige Tropfen der Auflösung, doch braucht man sich nicht bei den Versuchen (2 bis 6) auf die Quantität zu beschränken, welche zum ersten Versuch angewandt worden ist, sondern kann zu jedem dieser Versuche eine besondere Menge verwenden, aus der jedoch vorher durch die geeigneten Metalle diejenigen reducirt worden sind, welche bei den einzelnen Versuchen als abgeschieden vorausgesetzt werden. Also zum zweiten Versuch muss vorher Silber auf die Auflösung gewirkt haben, zum dritten Versuch Wismuth, Eisen u. s. f.

angegebenen Metalle — ausgenommen Gold, Platin, Antimon und Zinn — zugleich aber auch Silber enthalten kann, so ist das Verfahren zur Ausmittelung der einzelnen Metalle natürlich dasselbe, wie bei der salzsauren Auflösung. Das Silber allein erfordert ein eigenes, welches darin besteht, dass die Flüssigkeit, aus der durch Eisen alle durch dieses Metall reducirbaren ausgeschieden worden sind — wozu aber das Silber als salpetersaures nicht gehört — auf eine Quecksilberfläche gebracht wird, welche auf ein Goldblech dargestellt worden ist. Die Reduction des Silbers, die dann erfolgt, wird nicht nur durch die ausgeschiedenen Silberdendriten, sondern auch dadurch erkannt, dass an der Stelle, auf welche die Auflösung gebracht worden ist, das Gold frei vom Quecksilber erscheint, welches sich an der Stelle des Silbers aufgelöst hat. Von den andern Metallen, welche nach Einwirkung des Eisens noch aufgelöst bleiben, wie von Blei und Kadmium, kann natürlich keine solche Wirkung stattfinden. Bleibt daher die Quecksilberfläche unverändert, so ist dadurch die Abwesenheit des Silbers dargethan. Vorausgesetzt muss jedoch werden, dass die Auflösung keine freie Salpetersäure haben darf, weil sonst auch bei Abwesenheit des Silbers die Stelle des Goldes von Quecksilber entblösst werden wird.

Was die nähere Untersuchung der im ersten Versuch durch Silber bewirkten Reduction betrifft, so wird die Auflösung, um Gold und Platin darin zu entdecken, auf ein Palladiumblech gebracht. Bei der Gegenwart von Gold allein ist die Reduction desselben leicht nnd sicher zu erkennen, indem es die Palladiumfläche mit der characteristisch gelben Farbe und Glanz fest überzieht. Zugleich erfolgt diese Reduction auch bei möglichst neutraler Auflösung sehr schnell. Ist hingegen Platin allein in der Auflösung und enthält diese keine freie Säure, so wirkt das Palladium bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht ein, sondern erst beim Erhitzen, und das reducirte Platin — oder vielmehr das gebildete Chlorür, welches sich am Palladium abscheidet, lässt sich leicht wegspülen, so dass nur ein grauer Fleck zurückbleibt. Diesem nach werden beide Metalle, wenn sie zugleich in der Auflösung enthalten und durch Palladium reducirt sind, leicht zu erkennen sein, da das Gold auch in diesem Falle fest am Palladium haftet und das Platin weggewaschen werden kann. Es versteht sich von selbst, dass vom Palladium keine

Reduction erfolgt, und die durch Silber stattgefundene das alleinige Vorhandensein des Palladium in der Auflösung anzeigt. Dieses wird aber auch dann leicht zu erkennen sein, wenn das Silber zugleich Gold und Platin reducirt hat, indem ein Tropfen Salpetersäure aus den reducirten Metallen das Palladium leicht mit brauner Farbe auflösen wird.

Die Anwendung des Silbers in dem ersten Versuche hat diesemnach den Zweck, auch bei der Gegenwart von Gold und Platin das Palladium in der Auflösung auszumitteln, und indem es, diese Metalle abscheidend, sich nicht an ihrer Stelle auflöst, sondern als Chlorsilber sich mit den reducirten Metallen absetzt so wird die fernere Untersuchung sehr erleichtert.

So viel über dieses Verfahren im Allgemeinen.

Die Anwendung desselben ist besonders in den Fällen zu empfehlen, wo die Auflösung auf die Gegenwart einer geringen Menge eines dieser reducirbaren Metalle geprüft werden soll, wie z. B. bestimmte Metallsalze — oder die Metalle selbst — auf die Verunreinigung mit fremden Metallen.

Zur Begründung dieser Empfehlung mögen folgende Versuche über die gewöhnlich vorkommenden Verunreinigungen dieser Art dienen:

1) Um Silbersalpeter auf Kupfer zu prüfen, werden einige Tropfen der Auflösung auf eine Platinplatte gebracht und der Wirkung des Eisens in Berührung mit dem Platin ausgesetzt. Bei der geringsten Menge Kupfer erfolgt die Reduction desselben, die durch die characteristisch rothe Farbe, die das Platin an dieser Stelle zeigt, sicher zu erkennen ist. Die Empfindlichkeit des Kupfers für diese Reduction ist eben so gross wie für das Kaliumeisencyanür, bei dessen unmittelbarer Anwendung die bestimmte Reaction nicht wohl wahrzunehmen ist, weil die Spuren des bräunlich rothen Niederschlags, welchen das Kupfer bildet, durch die grosse Menge weissen, den dieses Reagens mit dem Silber bewirkt, nicht sicher zu erkennen sind.

2) Eben so werden in demselben Silbersalz Spuren von Quecksilber durch die Einwirkung einer Eisengoldkette auf die Auflösung sehr leicht, und wie oben angegeben, vollkommen characteristisch zu entdecken sein.

3) Umgekehrt können Spuren von Silber in der Auflösung des salpetersauren Quecksilbers dadurch entdeckt werden, dass

einige Tropfen der Auflösung auf die auf Goldblech dargestellte Quecksilberfläche gebracht werden, indem dann diese Stelle des Goldblechs vom Quecksilber entblösst wird.

4) Eben so kann Kupfer in Bleisalzen — wie solches nicht selten in dem käuflichen Bleizucker vorkommt — durch Eisen auf Platin, und

5) durch dieselben Metalle auch Kupfer in Eisensalzen entdeckt werden.

Es versteht sich von selbst, dass nach demselben Verfahren auch die Metalle selbst auf die Beimengung anderer Metalle, wie Silber auf Kupfer, Quecksilber auf Silber etc. geprüft werden können, nachdem sie in einer geeigneten Säure aufgelöst worden sind.

In Beziehung dieser besondern Anwendung verdient noch angeführt zu werden, dass mehrere von dem auf nassem Wege nicht reducirbaren Metallen dann leicht reducirt und entdeckt werden können, wenn statt der angegebenen einfachen Kette eine kleine, aus wenigen einzölligen Kupferzinkplatten mit dazwischenliegenden, in Kochsalzlösung getränkten Papierscheibchen gebildete Säule auf die Auflösung einwirkt. Namentlich kann Nickel, Eisen, Kobalt, Zink und Mangan dadurch reducirt werden.

In der angef. Schrift S. 221 ist angegeben, dass diese Reduction schon von vier solchen Plattenpaaren bewirkt wird, dazu ist aber bei den verschiedenen Metallen $^1/_4$- bis $^1/_2$stündige Einwirkung erforderlich. Wird hingegen eine Säule von 8 bis 10 solcher Plattenpaare angewandt, so findet die Reduction von Eisen und Nickel sofort und die der andern Metalle nach wenigen Minuten statt.

Das reducirte Metall legt sich an dem negativen Polardraht an — der so wie der positive nur von Platin oder Gold sein darf — und jedes derselben ist dadurch leicht zu erkennen, dass es durch einen Tropfen Salpeter- oder Salzsäure, an die Stelle des Polardrahts gebracht, wo es sich anlegt, aufgelöst wird, da die Auflösung jedes dieser Metalle eine andere Farbe hat. Dass bei einer solchen Anwendung der galvanischen Säule die Abwesenheit aller Metalle, welche an und für sich reducirbar sind, vorausgesetzt wird, versteht sich von selbst.

Bei Nickel, Kobalt und Mangan in der Auflösung wird zugleich am positiven Pol ein Superoxyd gebildet, welches eben

so diesen Draht überzieht, wie das reducirte Metall den negativen. Alle drei Superoxyde — wie auch das von Blei — zeigen eine gleiche Farbe, in geringer Menge eine lichtbraune, in grösserer eine dunkelbraune bis schwarze, sie können aber dennoch leicht von einander unterschieden werden durch die verschiedene Farbe, die sie, in Salzsäure gelöst, zeigen.

LIX.

Ueber das Vorkommen des Zuckers im thierischen Organismus.

Von

Dr. *M. Baumert.*

(Aus d. 28. Jahresbericht d. schles. Gesellsch. f. vaterl. Cultur).

Es ist bekannt, welche wichtige Rolle die Holzfaser, das Stärkemehl, die verschiedenen Zuckerarten und die meisten zu dieser Gruppe gehörenden Verbindungen im Pflanzenreiche spielen. Die Aehnlichkeit ihrer chemischen Zusammensetzung erklärt ihr häufiges Vorkommen nebeneinander, so wie ihren leichten Uebergang in einander auf ganz ungezwungene Weise. Sie sind theils isomer, theils nur durch die grössere oder geringere Zahl von Wasserelementen unterschieden. Besonders ist der Traubenzucker ein ganz allgemeines Umwandlungsproduct der einzelnen zu dieser Gruppe gehörenden Verbindungen. Da wir denselben auch auf künstlichem Wege, d. h. ohne Mitwirkung organischer Kräfte, aus Holzfaser, Stärkemehl, Dextrin u. s. w. mittelst gewisser Fermente und verdünnter Säuren zu erzeugen im Stande sind, und da wir im Pflanzenorganismus überall, wo wir Traubenzucker antreffen, einer oder der andern dieser Bedingungen begegnen, so müssen wir mit Recht auf eine analoge Bildung desselben im Pflanzenreiche schliessen. Ob indess die Natur zu seiner Erzeugung im pflanzlichen Organismus nicht auch noch andere Mittel besitze, soll damit nicht behauptet werden; bisher ist jedoch, so viel mir bekannt, noch keine Beobachtung gemacht worden, welche eine andere Entstehungsweise des Traubenzuckers als nothwendige Forderung hingestellt hätte.

Im Thierreich ist das Vorkommen des Zuckers bei weitem beschränkter. Die allergrösste Menge desselben ist vegetabilischen Ursprungs und entweder in einer leicht in Zucker umzuwandelnden Form, z. B. als Stärkemehl, oder bereits als fertig gebildeter Zucker mit den Nahrungsmitteln dem thierischen Organismus zugeführt worden. Der Verdauungsapparat der Thiere besitzt in dem Secrete der Speicheldrüsen und des Pankreas ein der vegetabilischen Diastase ähnlich wirkendes Ferment, welches die Ueberführung des Stärkemehls in Traubenzucker zu bewirken bestimmt ist. Selbst der Milchzucker, der so lange als integrirender Bestandtheil der Milch der Säugethiere gegolten hat, wird nach neuern Untersuchungen ebenfalls im Pflanzenreiche angetroffen; so z. B. in den Eicheln von *Quercus racemosa Lam.* und *sessiliflora Sm.*, in den Cotyledenen einiger Leguminosen etc. So wenig man also im Allgemeinen über den Ursprung des Zuckers, der im Thierkörper sich findet, zweifelhaft sein kann, so sehr müssen gerade die speciellen Fälle, die eine selbstständige Zuckerproduction des thierischen Organismus aus Fett oder stickstoffhaltigen Gebilden beweisen, unsere Aufmerksamkeit erwecken. Diese Entstehung des Zuckers bei reiner Fleischnahrung ist zuerst von Bensch beobachtet worden. Derselbe untersuchte die Milch zweier säugender Hündinnen, die wochenlang nur mit Milch gefüttert worden waren. Die Milch enthielt Milchzucker, obwohl die Menge desselben geringer war, wie bei gemischter Nahrung.

Cl. Bernard*), der diese Frage später zum Gegenstand einer besondern Untersuchung machte, gelangte unter andern zu folgenden, uns hier interessirenden Schlüssen: 1. „Es findet sich constant und bei normalem Verhalten des thierischen Körpers Traubenzucker im Blute des Herzens und in der Leber. 2. Die Bildung des Traubenzuckers erfolgt in der Leber und ist unabhängig von einer zucker- oder stärkemehlartigen Nahrung."

Die Anwesenheit des Traubenzuckers in der Leber ist sehr leicht nachzuweisen und seitdem bereits von verschiedenen Physiologen und Chemikern bestätigt worden.

Wenn die Leber frisch geschlachteter Thiere zerkleinert,

*) *Archives générales de Médecine. 4e. Série, tome XVIII. Novembre 1848, pag. 303.*

ausgepresst und die erhaltene Flüssigkeit zur Abscheidung des Eiweisses und Blutfarbestoffes erwärmt wird, so geht das mit frischer und gut ausgewaschener Hefe versetzte Serum (unter Einhaltung der erforderlichen Gährungsbedingungen) sehr bald in die weinige Gährung über. Um wenigstens annähernd den Traubenzuckergehalt der Leber zu ermitteln, habe ich die Flüssigkeit, nachdem die Gährung vollendet war, destillirt, das Destillat mit Aetzkalk versetzt und alsdann rectificirt.

Ich erhielt aus zwei 6 Pfund wiegenden frischen Schöpsenlebern $3^1/_8$ Skrupel Alkohol von 0,892 spec. Gewicht, was ohngefähr 70 Volumprocenten Alkohol entspricht.

Man sollte meinen, dass dieser nicht unbedeutende Zuckergehalt der Leber den Physiologen und Aerzten nicht so lange verborgen bleiben konnte, da schon in den Schriften des Aristoteles sich eine hierauf bezügliche Stelle**) findet. „Deshalb, so sagt Aristoteles, ist auch die Leber der Thiere, die keine Gallenblase haben, von gutem Aussehen und süss, wie man allgemein behauptet, und bei denjenigen Thieren mit einer Gallenblase ist die Stelle der Leber unter der Gallenblase am süssesten."

In der Leber fleischfressender Thiere ist der Traubenzucker eben so nachweisbar. Ich habe dazu die Leber eines Fuchses benutzt, welcher, nachdem er sechs Wochen im hiesigen physiologischen Institute ausschliesslich mit Fleisch gefüttert worden war, durch salpetersaures Strychnin getödtet wurde. Durch Gährung konnte ich eine hinreichende Quantität Alkohol gewinnen, um Letzteren aus seinen physikalischen Eigenschaften zu erkennen. Ein anderer Fuchs, der in den kältesten Tagen des Januar, wo die Erde gleichzeitig mehrere Fuss hoch mit Schnee bedeckt war, geschossen wurde, ein Hund und eine Katze, die ich zu diesem Zwecke einige Wochen hindurch wieder nur mit Fleisch ernährt hatte, zeigten, als ich deren Leber auf Traubenzucker untersuchte, dasselbe bestätigende Resultat. Es kann demnach wohl keinem Zweifel unterliegen, dass auch bei reiner Fleischkost im thierischen Organismus Zucker erzeugt werden kann.

**) *De partibus animalium libri quatuor, eddidit Becker. Berolini 1829, lib. IV, cap. II, pag. 86.*

Allerdings bliebe noch der Ausweg offen, dass in allen diesen Fällen der in der Leber nachweisbare Traubenzucker ein Residium früherer amylumhaltiger Nahrung gewesen sein könnte, da man ja die Hartnäckigkeit, mit der die Leber gewisse Metalle, wie Arsenik, Kupfer u. s. w. zurückzuhalten oder anzusammeln geneigt ist, als etwas Analoges anführen könnte. Diese Ansicht hat jedoch wegen der leichten Veränderlichkeit des Traubenzuckers in thierischen Flüssigkeiten wenig Wahrscheinlichkeit für sich und würde überdem eine weit grössere Menge Traubenzucker, als sich wirklich findet, in der Leber der Pflanzenfresser voraussetzen lassen. Wenn wir daher die Gegenwart des Traubenzuckers mit der Fleischkost verträglich finden, so frägt es sich zunächst, ob die Leber als Zucker erzeugendes Organ zu betrachten sei, oder ob der Traubenzucker nicht bereits mit dem Pfortaderblute aus dem Verdauungscanal der Leber zugeführt wurde. Bernard konnte bei seinen Versuchen keinen Traubenzucker im Pfortaderblute finden; in denjenigen Fällen, wo es ihm gelang, glaubte er aus anatomischen Gründen ein Zurücktreten des Leberblutes nach der Pfortader annehmen zu müssen. Abgesehen von allen operativen Schwierigkeiten, halte ich die Frage besonders deshalb für schwer entscheidbar, weil wir nur mit solchen fleischfressenden Thieren experimentiren können, deren Pfortader nicht die nöthige Quantität Blut zu liefern vermag, um über die Gegenwart oder Abwesenheit des Traubenzuckers in demselben mit Sicherheit zu urtheilen. Sobald wir weder den Zucker in Substanz, noch seine Gährungsproducte darzuthun vermögen, lässt sich, trotz der vielen sogenannten Zuckerproben, immer nur mit grösserer oder geringerer Wahrscheinlichkeit auf seine Existenz schliessen. Ich habe den oben erwähnten, nur mit Fleisch gefütterten Thieren, unter den von Bernard vorgeschriebenen Cautelen, die Pfortader unterbunden, das frisch entnommene Blut durch starken Alkohol coagulirt und das nur schwach gefärbte Blutserum bei gelinder Wärme eingeengt. Nach der Behandlung des Rückstandes durch Alkohol von 85 p. C., habe ich dem von neuem eingedickten Filtrat eine alkoholische Aetzkalilösung hinzugefügt; den durch Kali erzeugten, niedersinkenden Syrup habe ich mit absolutem Alkohol geschüttelt, den Rückstand in Wasser gelöst, einige

Tropfen Kupfervitriollösung hinzugesetzt und im Wasserbade allmählich erwärmt.

Das Resultat war ein verschiedenes. Das Blut des vergifteten Fuchses setzte Kupferoxydulhydrat ab, das der andern drei Thiere reducirte Kupferoxyd nicht, der erste Fall sprach also für, die andern drei gegen die Anwesenheit des Traubenzuckers. Ich muss daher diese Frage noch für unentschieden halten. Von grösseren Thieren, die von vegetabilischer Nahrung leben, z. B. vom Ochsen, habe ich unvermischtes Pfortaderblut bisher noch nicht untersucht, zweifle jedoch nicht, dass nach Allem, was bisher über das Vorkommen des Traubenzuckers im Blute der Pflanzenfresser bekannt geworden ist, sich auch im Pfortaderblute Traubenzucker werde nachweisen lassen. Die Angabe Bernard's, über das Vorhandensein des Traubenzuckers im Blute des rechten Herzens bei fleisch- und pflanzenfressenden Thieren, habe ich immer bestätigt gefunden. Dass der Traubenzucker beim Durchgang durch die Lungen zu Kohlensäure und Wasser verbrannt wird, ist bei der chemischen Zusammensetzung desselben und bei der chemischen Veränderung des Blutes durch den Respirationsprocess mehr als wahrscheinlich.

Dass dieser Oxydationsprocess gleichfalls in den Capillargefässen der übrigen Organe sich fortsetzt, ist eine physiologische Thatsache. In der Hoffnung, näheren Aufschluss über die intermediären Verbrennungsproducte des Traubenzuckers vor seiner vollständigen Oxydation zu Kohlensäure und Wasser zu erhalten, unternahm ich unter gütiger Beihülfe des Herrn Dr. Rühle einige Injectionsversuche, die, wenn sie auch kein entscheidendes Resultat in der angestellten Frage geben, doch vielleicht in anderer Beziehung Erwähnung verdienen. Zunächst überzeugten wir uns, dass selbst nach dem Genuss ansehnlicher Quantitäten Zucker (wenn man z. B. Kaninchen längere Zeit mit in Zuckerwasser erweichten Mohrrüben fütterte, oder denselben Zuckerwasser in den Magen spritzte) niemals Zucker mit dem Harn wieder ausgeschieden wurde. Der Zucker verharrt in diesen Fällen lange genug in den Circulationswegen, um in andere Verbindungen übergeführt zu werden. Der Harn war alkalisch und zeigte bei der Untersuchung weder Essigsäure, Milchsäure noch Ameisensäure. Anfangs fiel uns die Menge des Harnstoffs auf, bei wiederholter Untersuchung erschien jedoch der Harnstoffge-

halt des Kaninchenharns überhaupt bedeutender, als aus der sonstigen Beschaffenheit dieses Harns gefolgert worden zu sein scheint. Bei direkten Injectionen des Zuckers in die Blutcanäle verhält es sich anders. Doch hat sich für uns, obgleich wir 20 Kaninchen auf dieselbe Weise, und ohne dass das Resultat störende Zufälle eintraten, operirten, keine besondere Regelmässigkeit der auftretenden Erscheinungen herausgestellt. Bei der Schwierigkeit oder Unmöglichkeit, hinreichende Mengen Harn in den ersten 24 Stunden nach der Operation zu sammeln, mussten wir bald auf das Aufsuchen der aus dem Zucker muthmasslich gebildeten Säuren verzichten. Wir beschränkten uns daher darauf, wenigstens für das Wiedererscheinen des Zuckers im Harn einen sicheren Anhaltspunkt zu finden.

Den Kaninchen wurde 1 Grm. der verschiedenen Zuckerarten, in derselben Menge Wasser gelöst, in die linke Jugularvene injicirt. Das Ergebniss der einzelnen Operationen lässt sich nach unseren Versuchen folgendermassen formuliren: Der Rohr- und Milchzucker wird langsamer in andere Verbindungen zerlegt, als der Traubenzucker. Diess war zu erwarten, da diese Zuckerarten vor ihrer weiteren Zerlegung im Organismus zuerst in Traubenzucker übergeführt werden. Eine saure Reaction des Urins, wie diess behauptet worden ist, trat durchaus nicht immer ein, vielmehr sahen wir den ursprünglich alkalischen Harn bisweilen alkalisch bleiben, in anderen Fällen wieder bald anfänglich oder erst bei der zweiten und dritten Urinentleerung eine saure Beschaffenheit annehmen. Dass dieses Sauerwerden nicht Folge der Harngährung war, haben wir uns überzeugt. Die Ursachen der saueren Reaction konnten wir aus Mangel an Material nicht ermitteln. Bei der Injection von Milch- oder Rohrzucker erhielten wir in einzelnen Fällen noch nach 24 Stunden einen zuckerhaltigen Urin, beim Einspritzen von Traubenzuckerlösung war meist schon nach den ersten 12 Stunden keine Reaction auf Traubenzucker wahrzunehmen. Der Harn war, im Falle Traubenzucker angewendet worden war, immer alkalisch und brauste, wie der normale Kaninchenharn, stark mit Säuren auf. Aus dem Blute haben wir in zwei Fällen 1 Stunde nach der Operation noch Milchzucker in Krystallform darstellen können. Die Thiere frassen oft gleich nach der Operation und *erholten sich* überhaupt meist vollkommen in den ersten 24 Stunden.

Leider erlaubten uns anderweitige Beschäftigungen nicht, diese Versuche, deren Mangelhaftigkeit uns vollkommen bewusst ist, weiter fortzusetzen. Sollen dergleichen Versuche zu einem exacten Resultate führen, so dürfte es vor allen erforderlich sein, dieselben an grösseren Thieren, bei denen die Menge des abgesonderten Harns bedeutender ist, vorzunehmen.

LX.

Chemische Untersuchungen der Knochen von *Zeuglodon makrospondylus*.

Von

Dr. *M. Baumert*.

(Aus. d. 28. Jahresber. d. schles. Gesellsch. f. vaterl. Cultur.)

Trotz vielfacher Analysen fossiler Knochen lässt sich über deren Zusammensetzung wenig Allgemeingültiges sagen. Der Lagerungsort, das Alter, die mehr oder minder vollkommene Infiltration fremdartiger Substanzen sind für die Zusammensetzung fossiler Knochen vom wesentlichsten Einfluss. Das einzige constante Merkmal solcher Knochen dürfte ihr bedeutender Gehalt an *Fluorcalcium* sein. Diese Vermehrung des *Fluorcalcium's* hat daher auch die besondere Aufmerksamkeit der Forscher erregt und zu verschiedenen Erklärungsversuchen Veranlassung gegeben. Man war versucht, in den Knochen früherer Schöpfungsperioden einen relativ grösseren Fluorgehalt vorauszusetzen, allein als Liebig in den zu Pompeji ausgegrabenen Menschenschädeln die Menge des Fluor's ebenfalls vermehrt fand, konnte diese Ansicht sich nicht länger behaupten. Die Lagerungsstätte, d. h. das Muttergestein, in dem die Knochen eingebettet waren, kann wenigstens nicht immer den bedeutenden Fluorgehalt fossiler Knochen erklären, da durch Versuche nachgewiesen ist, dass Gesteine, welche fluorreiche Knochen enthielten, frei von *Fluor* sein können. Man hat auch die Ansicht geltend gemacht, dass der geringe Fluorgehalt mancher Quellen, besonders solcher, die in glimmerhaltigem Gestein fliessen, die Veranlassung zu dieser Eigenthümlichkeit der fossilen Knochen werden könne,

jedoch setzt diese Ansicht immer das gleichzeitige Vorkommen des Fluor's im Muttergestein voraus, oder macht die weitere Voraussetzung nothwendig, dass der phosphorsaure Kalk der Knochen vorzugsweise geeignet sei, Fluor aufzunehmen oder sich in Fluorcalcium umzusetzen. Diese letztere Annahme ist bisher auf experimentellem Wege noch nicht geprüft worden.

Was den Gehalt der fossilen Knochen an Knorpelsubstanz betrifft, so findet man letztere bald unverändert, bald mehr oder weniger zerstört. Gimbernat erzählt, er habe aus Mammuthknochen vom Ohio eine Gallert bereitet, die als Speise brauchbar war. Wirkt hingegen eine langdauernde Nässe auf die Knochen ein, so wird der grösste Theil der Knorpelmasse zerstört. Man findet dann den noch etwa vorhandenen Knochenknorpel in eine huminartige Masse verwandelt, die sich beim Auflösen des Knochens in verdünnter Salzsäure in braunen Flokken zu Boden senkt und unter dem Mikroskop keine Spur von organischer Struktur wahrnehmen lässt.

Solche Knochen pflegen eine bedeutende Menge hygroskopischen Wassers zu enthalten, daher ihr Knorpelgehalt keineswegs ohne weiteres aus dem Glühverlust bestimmt werden kann.

Das Material zu der nachfolgenden Untersuchung verdanke ich der Güte des Herrn Dr. Koch. Zur Analyse wurde ein Stück des *processus spinosus* vom fünften Lendenwirbel verwendet. Der Knochen war auffallend mürbe, liess sich sehr leicht pulverisiren und zeigte gepulvert eine röthliche Farbe, die von Eisenoxyd herrührt. Der Gehalt des Knochens an hygroskopischem Wasser schwankt zwischen $4^1/_2$ bis 5 p. C. Drei Versuche, bei denen der gepulverte Knochen bei 129° C. getrocknet wurde, ergaben:

I.	II.	III.
4,64	4,82	5,01

Die organische Substanz des Knochens ist fast ganz verschwunden, sie hat alle Eigenschaften des gewöhnlichen Knochenknorpels verloren. Sie bildet in Säuren unlösliche rothbraune Flocken, die in Alkalien leicht löslich, durch Säuren wieder amorph niedergeschlagen werden. Die Menge der organischen Substanz betrug nach vier Bestimmungen, in Procenten ausgedrückt:

	I.	II.	III.	IV.
Unorganische Substanz	93,44	94,15	93,42	94,18
Organische Substanz	6,56	5,85	6,58	5,82
	100	100	100	100

Im Mittel:

Unorganische Substanz	93,79
Organische Substanz	6,21
	100

Die einzelnen Bestandtheile des mineralischen Knochentheils sind nach drei vorgenommenen Bestimmungen folgende:

	I.	II.	III.	Mittel
PO_5	40,70	40,02	39,73	40,15
CaO	50,82	51,46	50,96	51,08
MgO	2,58	1,99	2,39	2,32
SO_3	0,57	0,41	—	0,49
CO_2	3,09	3,31	—	3,20
Fl	3,58	4,60	—	4,09
Fe_2O_3	0,06	—	—	0,06
Rückstand	0,40	0,43	0,10	0,31
	101,80	—	—	101,70

Daher besteht die Asche aus:

$3PO_5 8CaO$	66,15	enthält	38,77	CaO
$CO_2 CaO$	7,27	„	4,07	„
$SO_3 CaO$	0,84	„	0,35	„
FlCa	9,54	„	7,53	„
$PO_5 3MgO$	5,09		50,82	
SiO_3	0,40			
Fe_2O_3	0,06			
	99,35			

Zum Vergleich möge hier die Analyse eine Stelle finden, welche Herr Lehmann mit der Rippenrinde vom *Hydrarchos* ausgeführt hat:

Hygroskopisches Wasser:

I.	II.	III.
5,068	5,339	4,967

In 100 Theilen trockener Substanz sind enthalten:

Organische Substanz	3,46	3,46	4,27
Unorganische Substanz	96,84	96,54	95,73
	100	100	100

Als Mittel dreier Analysen wurden mineralische Bestandtheile gefunden:

		Daher die Asche:	
CO_2	6,180	$CO_2 CaO$	14,080
CaO	53,823	$SO_3 CaO$	3,168
MgO	0,945	$3PO_5 8CaO$	63,810
Fe_2O_3	0,118	FlCa	16,668
SO_3	1,855	MgO	0,945
PO_5	31,267	Fe_2O_3	0,118
Fl	8,050	Unlöslich	0,328
Unlöslich	0,328		99,127

LXI.

Ueber die unorganischen Bestandtheile der Ranken, Blätter, Trauben und Kerne des Weinstocks.

Von

P. Berthier.

(*Annal. de chim. et de phys. Novbr.* 1851, 249).

Der zu dieser Untersuchung dienende Weinstock (*gamay*) war sechs bis sieben Jahre alt und an einem sandigen Ufer bei Nemours, am Zusammenfluss des Kanals und der Loing, cultivirt. Dieses sandige Ufer war fruchtbar, da sein Unterboden, wenigstens bei 1 Meter Tiefe, mit kalkhaltigen Quellen bewässert war.

Der Weinstock war aus einem in sehr gutem Zustande befindlichen Weinberge, welcher zum Dünger hauptsächlich alles das erhält, was der Weinberg selbst giebt (Holz, Blätter etc.), nebst dünnen Zweigen von Holz und Kräutern, die das Verschneiden einer Hecke und der Garteneinfassungen liefert.

Der Weinstock war ganz gesund und mit reifen Trauben reichlich beladen. Er wurde im October 1850 zur Weinlese ganz abgeschnitten. Die Trauben wurden besonders gelegt und auch die Ranken mit ihren noch grünen Blättern, denen man noch alles Holz und die Blätter zufügte, welche beim Schneiden im Sommer erhalten worden waren. Das Ganze wurde während fünf Monaten in einem verschlossenen Zimmer getrocknet.

Holz und Blätter. Im März wogen die Ranken und Blätter zusammen 450 Grammen. Sie wurden mit Leichtigkeit verbrannt und lieferten 29,50 Grm. einer weissen Asche. Da diese aber mit einer ziemlich grossen Menge Sand vermischt war, welcher wahrscheinlich den Blättern anhaftete, und dagegen eine gewisse Menge Kohlensäure fehlte, die zur Sättigung des Kalks nothwendig war, so beträgt das Gewicht der reinen Asche nur 26,50 Grm. = 0,059.

Diese Asche mit heissem Wasser gewaschen, lieferte:

	Grm.	
Löslicher Theil (geschmolzne alkalische Salze)	6,20	0,234
Unlöslicher Theil (erdige Salze)	20,30	0,766
	26,50	1,000

folglich liefert 1,0000 Rebe:

Alkalische Salze	0,0138	0,0590
Erdige Salze	0,0452	

Der lösliche Theil der Asche wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Grm.	
Schwefelsaurem Kali	1,170	0,188
Chlorkalium	0,600	0,096
Kohlensaure Alkalien	4,280	0,692
Gallertartige Kieselsäure	0,150	0,024
	6,200	1,000

Die Analyse der unlöslichen Theile ergab:

	Grm.	
Kohlensauren Kalk	13,170	0,649
Kohlensaure Magnesia	1,020	0,050
Phosphorsauren Kalk	4,180	0,206
Phosphorsaures Eisenoxyd	0,510	0,025
Gallerartige Kieselsäure	1,420	0,070
	20,300	1,000

Die ganze Asche enthielt demnach:

Schwefelsaures Kali	0,0440	
Chlorkalium	0,0220	Alkalische Salze 0,2300
Kohlensaure Alkalien	0,1640	
Kohlensauren Kalk	0,4982	
Kohlensaure Magnesia	0,0385	
Phosphorsauren Kalk	0,1570	Erdige Salze 0,7700
Phosphorsaures Eisenoxyd	0,0183	
Kieselsäure	0,0580	
	1,0000	

Trauben. Die Weintrauben wurden auf einem Teller getrocknet, und wogen dann 70 Grammen. Sie hinterliessen nach dem Glühen in einem bedeckten Tiegel 15 Grammen Kohle (= 0,21) und diese gab verbrannt 2,96 Grm. einer grauweissen Asche (= 0,042). Diese Asche wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Grm.			
Schwefelsaurem Kali	0,105		0,050	
Chlorkalium	0,080	1,560 Grm.	0,027	0,521
Kohlensauren Alkalien	1,330		0,444	
Kohlensaurem Kalk	0,300		0,105	
Kohlensaurer Magnesia	0,360		0,125	
Phosphorsaurem Kalk	0,700	1,400 Grm.	0,235	0,479
Kieselsäure	0,040		0,014	
	2,960		1,000	

Diese verschiedenen Resultate zusammengestellt ergeben:

1) dass der trockne Stock 450 Grm.
und die Trauben 70 „ wogen.

2) dass der Stock
Asche 26,50 Grm. = 0,0590 lieferte,
welche enthielt:
Alkalische Salze 6,20 Grm. = 0,0138
Erdige Salze 20,30 „ = 0,0452
3) während die Trauben
Asche 2,96 Grm. = 0,0420 lieferten, welche enthielten:
Alkalische Salze 1,56 Grm. = 0,0225
Erdige Salze 1,40 „ = 0,0195
4) und dass demnach der Weinstock enthielt:
Neunmal soviel unorganische Stoffe als die Weintrauben
Viermal soviel alkalische Salze
Vierzehnmal soviel erdige Salze, unter andern
Sechs bis siebenmal soviel phosphorsaure.

Es geht hieraus hervor, dass die alkalischen Substanzen zum Wachsthum des Holzes und der Blätter nöthiger sind als zur Production der Trauben, und dass diese, eben so wie das Holz, phosphorsauren Kalk nöthig haben. Die Rathschläge, welche man gegeben hat, die jungen, noch nicht tragbaren Weinstöcke vorzüglich mit phosphorsauren Salzen zu düngen, und die alkalischen Düngungsmittel für die fruchttragenden Weinstöcke zu verwenden, stimmen demnach nicht mit den beobachteten Thatsachen überein.

Wenn man die Analysen, welche mit verschiedenen Weinen angestellt wurden, in Erwägung zieht, so kann der geklärte Traubensaft nur eine geringe Menge unorganischer Stoffe enthalten (Tartrate des Kalis und des Kalks), es würde demnach die Asche der Trauben grösstentheils von den Schalen, den Gefäss- und Zellen-Substanzen und von den Kernen herrühren, welche Stoffe als Trester bei der Weinfabrication zurückbleiben. Die Menge der alkalischen Aschen-Substanzen, welche der Wein enthält, beträgt demnach nur den geringsten Theil der Gesammtmenge, welche die Cultur dem Boden entzieht, und kann für dieselbe nicht als Maassstab dienen. Die am meisten erschöpfenden Weinstöcke sind daher nicht diejenigen, welche am productivsten sind, sondern diejenigen, welche kräftig vegetiren und ein grosses Volumen Holz und Blätter erzeugen, um so mehr da die

Weintrester fast beständig durch den Dünger wieder in den Boden zurückkehren. Ein Weinberg von einer Hectare, der 10000 den analysirten ähnliche Weinstöcke enthielte, würde dem Boden jährlich ohngefähr 75 Kilogrammen alkalischer Salze entziehen, nämlich 60 Kilogrm. für die Reben und Blätter und 15 Kilogrm. für die Früchte.

Kerne rother Trauben. Ich verschaffte mir sorgfältig von Parenchym befreite Kerne dadurch, dass die aus der Presse kommenden Weintrester mit einer grossen Menge Wasser umgerührt und die zu Boden fallenden Kerne gesammelt wurden. Sie wurden vollends durch Reiben mit den Händen unter fliessendem Wasser gereinigt und dann in einem verschlossenen Zimmer während mehrerer Monate der freiwilligen Austrocknung überlassen. Sie gaben durch Glühen in einem verschlossenen Gefässe 0,214 Kohle, und nach der Verbrennung 0,020 weisse Asche. Die Analyse dieser Asche ergab:

Schwefelsaures Kali	0,0007		0,035	
Chlorkalium	0,0003	0,0037	0,015	0,185
Kohlensaure Alkalien	0,0027		0,135	
Phosphorsauren Kalk	0,0100		0,500	
Kohlensauren Kalk	0,0035	0,0163	0,175	0,815
Kohlensaure Magnesia	0,0028		0,140	
	0,0200		1,000	

Da diese Samen sehr klein und hart sind, so muss die holzige Hülle einen beträchtlichen Theil ihres Gewichts ausmachen; daraus folgt, dass der innere Kern eine sehr grosse Menge phosphorsauren Kalk enthält, denn die Asche des Holzes besteht bekanntlich aus Carbonaten des Kalis und des Kalks.

Blätter. Wie wir wissen sind die Blätter diejenigen Theile der Gewächse, welche die meiste Asche liefern. Ich habe diese Thatsache beim Weinstock bestätigt gefunden, indem ich eben so viele grünende als abgestorbene Blätter analysirte.

Grünende Blätter. Die grünenden Blätter wurden in ihrer grössten Entwickelung im Juli gesammelt. 2000 Grm. derselben wurden auf dem Boden einer verschlossenen Kammer unter öfterem Umwenden sechs Wochen lang aufbewahrt. Sie hinterliessen 500 Grammen (= 0,250). Sie wurden, ohne vollkommen trocken zu sein, mit Leichtigkeit verbrannt und gaben sandfrei berechnet 42 Grm. Asche, oder 0,021 aus den grünen

und 0,084 aus den trocknen Blättern. Diese Asche war zusammengesetzt aus:

Schwefelsaurem Kali	0,070	
Chlorkalium	0,008	Alkalische Salze 0,150
Kohlensauren Alkalien	0,072	
Kohlensaurem Kalk	0,510	
Kohlensaurer Magnesia	0,034	
Phosphorsaurem Kalk	0,153	Erdige Salze 0,850
Phosphorsaurem Eisenoxyd	0,051	
Kieselsäure	0,102	
	1,000	

Die grünen Blätter enthielten demnach 0,0031 alkalische Salze und die trocknen Blätter wenigstens 0,0126.

Abgestorbene Blätter. Die abgestorbenen Blätter wurden von den nämlichen Weinstöcken gesammelt, wenn sie abfallen wollten, ihre grüne Farbe jedoch nicht verloren hatten. 1500 Grm. wurden zwei Monate lang zum Trocknen in einer verschlossenen Kammer aufbewahrt, und wogen nachher 500 Grm. (= 0,33). Sie hatten noch eine deutlich grüne Farbe, liessen sich mit den Fingern leicht zerreiben und verbrannten sehr schnell. Sie hinterliessen 56,70 Grm. als rein berechnete Asche (= 0,1134) und enthielten:

Schwefelsaures Kali	0,0229	
Chlorkalium	0,0141	Alkalische Salze 0,0882
Kohlensaure Alkalien	0,0512	
Kohlensauren Kalk	0,6262	
Kohlensaure Magnesia	0,0866	
Phosphors. Kalk und Eisen	0,1327	Erdige Salze 0,9118
Kieselsäure	0,0663	
	1,0000	

Die rohen Blätter enthielten demnach 0,0033 alkalische Salze, die getrockneten 0,010.

Die Mengen der unorganischen Bestandtheile, welche in dem beblätterten Holze, in den grünenden und abgestorbenen Blättern, alle an der Luft getrocknet, enthalten sind, betragen demnach:

:: 0,0059 (Holz) : 0,084 (grünende Blätter) und 0,1134 (abgestorbene Blätter),

die Mengen der alkalischen Substanzen:

:: 0,2138 (Holz) : 00126 (grünende Bl.) und 0,0100 (abgestorbene Bl.),

und die Mengen der erdigen Salze:

: : 0,0452 (Holz) : 0,0714 (grünende Bl.) und 0,1034 (abgestorbene Bl.).

Das nackte Holz musste demnach ohngefähr denselben Gehalt an Alkalien haben, als die grünenden Blätter; leider wurde diess nicht durch die Analyse näher bestimmt.

Aus diesen Resultaten folgt, dass die anorganischen Stoffe des Weinstocks, eben so wie bei den meisten Gewächsen, in viel grösseren Mengen in den Blättern als im Holze enthalten sind. Die Aschen der Blätter enthalten aber viel weniger Alkalien als die des Holzes. Nichts destoweniger finden sich die alkalischen Stoffe fast gleichmässig in den verschiedenen Pflanzentheilen vertheilt.

Der in die Blätter aufsteigende Saft, verdunstet beträchtlich in ihnen, und man kann annehmen, dass er sich in Folge der Verdunstung und erfolgender chemischer Veränderungen des grössten Theils der erdigen Substanzen entledigt, welche er in Auflösung hielt, während der absteigende Saft in den Körper der Pflanzen die noch löslichen Salze zurückführt, unter ihnen einen grossen Theil der alkalischen Salze.

Zusatz.

Analyse der frischen Traube. Zur vollständigen Aufklärung dieses Gegenstandes, untersuchte ich die unorganischen Substanzen in den verschiedenen Theilen der frischgesammelten Trauben.

Ich untersuchte zwei Traubensorten: 1) weissen Gutedel *(chasselas blanc)* aus der Umgegend von Paris, und 2) eine schwarze Traube, *(pineau)* ebenfalls aus der Umgegend von Paris. Die Trauben wurden abgebeert, und die Stiele gewogen bei Seite gelegt. Die Beeren wurden zwischen den Händen zerdrückt, alsdann so gut als möglich ohne eine Presse in einem Tuche ausgepresst, so dass die Trestern noch sehr feucht blieben. Diese wurden gewogen, aus der Differenz ergab sich das Gewicht des Saftes. Da letzterer etwas trübe war, wurde er filtrirt und vollkommen klar erhalten. Er war hell, nahm aber bei der Berührung mit der Luft eine etwas braungelbe Farbe an. Beim Verdampfen wurde sie dunkler und ging in schwarzbraun über. Der Syrup nahm die Consistenz der Melasse an, blähte sich auf, und wurde endlich so brennbar, dass er

sich auf dem Boden der Schale entzündete, während noch der obere Theil weich war. Das Ganze wurde in einer Platinschale vollkommen eingeäschert. Die Stiele und die Trestern wurden eben so behandelt. Endlich wurde die Analyse der drei Aschen gemacht, mit vorzüglicher Berücksichtigung der relativen Menge der alkalischen Salze und der erdigen Substanzen. Folgendes sind die Resultate:

Weisser Gutedel:

Stiele	0,042		0,00060
Trester	0,220	Asche	0,00110
Filtrirter Saft	0,738		0,00194
	1,000		0,00364

Also erzeugten:

1,00000	Stiele	Asche	0,01431
	Trester		0,05000
	Saft		0,00263

Die ganze Weintraube besteht folglich aus:

	Stiele.	Trester.	Saft.
Alkalischen Salzen	0,00020	0,00060	0,00100
Phosphorsaurem Kalk	0,00014	0,00030	0,00047
Kohlensaurem Kalk	0,00026	0,00012	0,00035
Kohlensaurer Magnesia	—	0,00008	0,00012
	0,00060	0,00110	0,00194

Diese Aschen wurden zusammengesetzt gefunden aus:

Alkalischen Salzen	0,00180	0,00180
Phosphorsaurem Kalk	0,00091	
Kohlensaurem Kalk	0,00073	0,00184
Kohlensaurer Magnesia	0,00020	
	0,00364	

Die alkalischen Salze bestehen wesentlich aus Carbonaten, aber sie enthalten ausserdem eine bemerkenswerthe Menge an Sulphat und eine Spur Chlorür, diejenigen der Trester enthalten ferner eine kleine Menge Phosphat. Der phosphorsaure Kalk war kaum gefärbt und enthielt nur eine Spur Eisenoxyd.

Schwarze Traube. Sie ergab:

Stiele	0,036		0,00060
Trester	0,240	Aschen	0,00110
Filtrirter Saft	0,724		0,00298
	1,000		0,00468

Folglich erzeugten:

1,00000	Stiele	Aschen	0,01700
	Trester		0,04600
	Saft		0,00400

Diese Aschen enthielten:

	Stiele	Trester.	Saft.
Alkalische Salze	0,00020	0,00060	0,00154
Phosphorsauren Kalk	0,00014	0,00030	0,00072
Kohlensauren Kalk u. Magnesia	0,00026	0,00020	0,00072
	0,00060	0,00110	0,00298

Die ganze Traube enthielt folglich:

Alkalische Salze	0,00234	0,00234
Phosphorsauren Kalk	0,00116	0,00234
Kohlensauren Kalk u. Magnesia	0,00118	
	0,00468	

Für diese Aschen gelten übrigens dieselben Bemerkungen wie für die weissen Trauben.

Man sieht, dass diese beiden Trauben fast identische Resultate geliefert haben. Nur hat der Saft der schwarzen Traube etwas mehr Asche hinterlassen, als der der weissen Traube. Beide enthalten nur eine sehr geringe Menge von Alkalien. Dieses hat übrigens schon Bouchardat gefunden, welchem wir wichtige Arbeiten über die Cultur des Weinstocks und über die Fabrication der Weine verdanken. Bei der Analyse der filtrirten Säfte verschiedener Weinsorten, fand er niemals mehr als 0,00067 Kali (wahrscheinlich als ätzendes und wasserfreies berechnet), er bemerkte, dass bisweilen das Verhältniss dieses Alkali bis zu 0,00045 herabsinke. Er untersuchte nicht die erdigen Bestandtheile, sagt aber, dass, wenn die Weine trinkbar geworden sind, sie fast keinen Kalk enthalten, und dass sie beim Verdampfen nur 0,022 trocknen Rückstand hinterlassen. Er hat diesen Rückstand nicht geglüht um zu erfahren, wie viel er Asche hinterlasse.

Aus allen diesem geht hervor, dass weder der Wein noch die Traube dem Boden das Alkali entziehen, sondern dass das Holz und die Blätter den grössten Theil davon absorbiren.

LXII.

Chemische Untersuchung der wichtigsten Kalksteine des Herzogthums Nassau, sowie des Kalksteins von Bingen und des sogenannten Moselkalkes

von

Professor Dr. *R. Fresenius.*

(Nachtrag zu der Abhandlung Bd. LIV., 84.)

Durch Herrn Baurath Görtz sind mir, um die Reihe der Nassauischen Kalksteine zu vervollständigen, im Auftrage Herzogl. Staatsministeriums, Abtheilung des Innern, noch einige weitere zur chemischen Untersuchung übergeben worden. Ich theile deren Analyse nachstehend mit und füge als Anhang die Resultate der Untersuchung zweier mir ebenfalls zugestellten, im Herzogthume häufig verwendeten Kalksteine bei, nämlich des Kalksteins von Bingen und des sogenannten Moselkalks.

Die mineralogische Beschreibung hatte Herr Dr. Fr. Sandberger die Güte zu liefern. Bei Ausführung der Analysen unterstützte mich mein Assistent Herr Fuchs.

Nr. 41. Kalksteine von Odersbach bei Weilsburg.

Mit Eisenoxyd imprägnirter flaseriger Kalkstein des Cypridinenschiefers. Spec. Gew. 2,71.

Kohlensaurer Kalk	81,85
Kieselsaurer Kalk	2,80*)
Kohlensaure Magnesia	1,04
Thonerde, Eisenoxyd und Oxydul, Manganoxyd und Oxydul	1,33
Thon und Sand	11,12
Wasser, Alkalien, sonstige nicht bestimmte Stoffe und Verlust	1,86
	100,00

Nr. 42. Kalkstein aus einem Bruche zwischen Wiesbaden und Schierstein, unweit der Kahlsmühle, auf der linken Seite des Vicinalwegs, dicht an demselben.

*) Darin Kieselsäure 1,475.

Plattenförmiger Litorinellenkalk, hellgraulich, von dichter Masse, petrefaktenfrei. Spec. Gew. 2,58.

Kohlensaurer Kalk	92,46
Kieselsaurer Kalk	2,22*)
Kohlensaure Magnesia	0,10
Eisenoxydul und Oxyd Manganoxydul und Oxyd Thonerde, Phosphorsäure	0,85
Thon und Sand	4,03
Wasser, Alkalien, sonstige nicht bestimmte Stoffe und Verlust	0,34
	100,00

Nr. 43. Kalk von Langenaubach (A), wie er auf der Haigerer Hütte und dem Kalkofen zu Haiger verwendet wird.

Grauer, sehr feinkörniger Stringocephalenkalk mit Kalkspathadern. Spec. Gewicht 2,68.

Kohlensaurer Kalk	98,73
Kohlensaure Magnesia	0,48
Eisenoxydul, Manganoxydul, Thonerde	0,38
Thon und Sand	0,39
	99,98

Nr. 44. Kalk von Langenaubach (B).

Rothgrauer eisenschüssiger Stringocephalenkalk, ganz aus fossilen Korallen bestehend. Spec. Gew. 2,71.

Kohlensaurer Kalk	90,972
Kieselsaurer Kalk	0,718
Kohlensaure Magnesia	0,816
Eisenoxyd und Oxydul, Manganoxyd und Oxydul, Thonerde	1,648
Thon und Sand	3,906
Wasser, nicht bestimmte Stoffe, an Eisenoxydul und Manganoxydul gebundene Kohlensäure und Verlust	1,940
	100,000

Nr. 45. Kalkstein von Breitscheid, Amts Herborn, wie er auf dem Ofen zu Breitscheid gebrannt wird.

Feinkörniger, hellgrauer Stringocephalenkalk von splitterigem, in's flachmuschelige übergehendem Bruch. — Mächtige Ablagerung. Spec. Gew. 2,70.

Nr. 46. Kalkstein von Medenbach. Derselbe wird auf dem Ofen daselbst gebrannt; auch nach Bicken und Merkenbach auf die Hütten transportirt, um fetten Kalk zu brennen.

Hellgrauer krystallinischer Stringocephalenkalk. Spec. Gew. 2,73.

*) Darin Kieselsäure 1,171.

	45	46
Kohlensaurer Kalk	97,747	97,979*)
Kohlensaure Magnesia	0,742	1,020
Eisenoxydul, Manganoxydul } Thonerde }	0,528	0,249
Thon und Sand	0,704	0,752
Wasser, nicht bestimmte Stoffe und Verlust	0,179	—
	100,00	100,00

Anhang.

Nr. 47. Kalkstein von Bingen.

Feinkörniger, mit Eisen- und Manganoxyden imprägnirter Dolomit. Auf Klüften Kalkspathkrystalle. Wahrscheinlich zum Stringocephalenkalke gehörig. Spec. Grw. 2,83.

Nr. 48. Trier'scher oder sogenannter Moselkalk.

Muschelkalkdolomit aus der Nähe von Saarbrücken. Spec. Gew. 2,61.

	47	48
Kohlensaurer Kalk	61,179	52,447
Kohlensaure Magnesia	35,690	38,165
Eisenoxydul und Oxyd } Manganoxydul und Oxyd } Thonerde	2,937	3,408
Thon, Sand und Kieselsäure	0,079	3,493
Wasser, nicht bestimmte Stoffe und Verlust	0,115	2,577
	100,000	100,000

*) Aus dem Verlust bestimmt.

Literatur.

Grundriss der organischen Chemie von Dr. Carl Löwig, ord. Prof. d. Chemie a. d. Universität zu Zürich. Braunschweig, Druck und Verlag von F. Vieweg und Sohn. 1852. 8. 474 S.

LXIII.

Chemische und physiologische Untersuchungen über die Seidenwürmer.

Von

Eug. Peligot.

Auszug des Verfassers.

(*Compt. rend. XXXIII*, 490.)

Ich habe mir vorgenommen, die verschiedenen chemischen und physiologischen Erscheinungen zu studiren, welche während des Lebens und der Metamorphosen des Seidenwurmes wahrgenommen werden.

In diesem ersten Theile meiner Arbeit habe ich die Entwickelung eines gegebenen Gewichts Larven verfolgt, indem ich das Gewicht der von ihnen consumirten Maulbeer-Blätter, das der Blattüberreste und das der Abgänge bestimmte. Ich habe auf dieselbe Weise mit der Wage, die Bildung der Seide, der Puppe und des Schmetterlings untersucht.

In dem zweiten Theile meiner Arbeit, welche ich bald mittheilen werde, habe ich die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Substanzen untersucht, welche ich im Verlauf der Seidenraupenzucht erhielt. Indem ich von dem Blatte des Maulbeerbaumes ausging, versuchte ich den Gang oder die Umwandlungen der pflanzlichen und mineralischen Stoffe zu verfolgen, aus denen die Producte desselben, die ich nach einander gesammelt habe, bestehen.

Um vergleichbare Resultate zu erhalten, ist es nothwendig, die verschiedenen Producte der Seidenraupenzucht im trockenen Zustande zu wägen oder auf denselben zu berechnen. Die Versuche wurden in sehr kleinem Maassstabe ausgeführt, um genaue Wagen anwenden zu können; nichts destoweniger suchte

ich so wenig als möglich von den Principien gut eingerichteter Seidenraupenzuchten abzuweichen, welche ich mehrere Jahre zu Senart in den Einrichtungen von Cam. Beauvais beobachten konnte.

Ausser den zum Versuche dienenden Loosen von Würmern unterhielt ich stets eine gewisse Zahl unter denselben Verhältnissen aufgezogene Würmer, um die Kranken und die in ihrer Ausbildung zurückgebliebenen ersetzen und die Zusammensetzung der Würmer in ihrem verschiedenen Alter vergleichen zu können.

Um das Gewicht der verfütterten Blätter im trockenen Zustande zu erfahren, trocknete ich täglich ein gewisses Gewicht der frischen Blätter, welche die Würmer erhielten. Die verfütterten und die zur Vergleichung dienenden Blätter wurden gleichzeitig gewogen; die Wassermenge, welche sie enthalten ist so veränderlich, dass man nicht anders verfahren kann. Die angewendeten Blätter enthielten 17—32% feste Substanz.

Was die Austrocknung der Würmer anbetrifft, welche ich vornehmen musste, um die Zunahme der Würmer durch ein gegebenes Gewicht Blätter zu bestimmen, so bewies der Versuch, dass die Menge der trockenen Masse die sie enthalten, während der ganzen Dauer ihrer Entwickelung dieselbe ist, wenn von den in ihrem Darmcanal enthaltenen Nahrungsmitteln und Faeces abgesehen wird. Sie beträgt für die grössten, wie für die kleinsten Würmer nur 14 p. C. ihres Gewichts, wenn sie vor oder nach ihrer Häutung, während welcher Zeit sie mit Fressen aufhören, oder nach einem Fasten von 12 bis 24 Stunden ausgetrocknet werden. Sie beläuft sich auf 20 p. C. bei der Reife der Würmer, nachdem sie eine grosse Menge feste und flüssige Abgänge gegeben haben. Bei den Larven, welche reichliche Nahrung zu sich nehmen, vermehrt sie sich regelmässig in dem Verhältnisse als sie wachsen, innerhalb der beiden angegebenen Zahlen.

Die Tabellen meiner Abhandlung geben an: 1) das Gewicht von 100 Würmern in ihrem verschiedenen Alter, in ihrem natürlichen und im trockenen Zustande, während sie Nahrung zu sich nehmen oder nachdem sie gefastet haben; 2) die Details der in den letzten drei Jahren geleiteten Seidenraupenzucht, nebst dazu gehörigen Gewichtsbestimmungen. Diese Details umfassen: 1) das Gewicht der frischen Blätter, welche täglich einem

bestimmten Gewicht Würmer gegeben wurden; 2) das Gewicht dieser Blätter im trockenen Zustande; 3) das Gewicht der nicht gefressenen bei 110° getrockneten Blätter; 4) das Gewicht der Abgänge, welche von den Blättern gesondert und bei derselben Temperatur getrocknet wurden; 5) das aller zwei oder drei Tage bestimmte Gewicht der Würmer. Zieht man von diesem Gewicht das der vorhergehenden Wägung ab, so hat man die Menge, um welche sie sich durch die ihnen gegebenen Blätter vermehrt haben. Diese Menge ist für den trockenen Zustand vermittelst der in der Tabelle enthaltenen Angaben berechnet worden. Das Gewicht der nicht gefressenen Blätter und der Abgänge zu dem vorigen Gewicht addirt müssen dem Gewicht der verfütterten Blätter fast gleich sein, wenn alle diese Producte durch Berechnung auf den trockenen Zustand zurückgeführt sind. Die geringe Differenz welche zwischen der Summe der drei ersteren Angaben und dem Gewicht der verfütterten Blätter stattfindet, rührt hauptsächlich von der Respiration der Würmer her, und von den Versuchsfehlern.

Diese Tabellen führen zu folgenden Resultaten, welche 1000 Gewichtstheile verfütterter Blätter geliefert haben:

	1849	1850	1851
Blätter im trockenen Zustande	292	271	266
Trockene Würmer (14 p. C. feste Stoffe)	26	23	21
Von diesen Würmern nicht gefressene Blätter	134	134	124
Abgänge	119	98	103

Die Würmer haben demnach 45, 49 und 46 p. C. nicht gefressene Blätter hinterlassen; 100 Gewichtstheile Blätter (im trockenen Zustande) haben um 8 bis 9 p. C. das Gewicht der Würmer vermehrt und 40, 36 und 38 p. C. Abgänge hervorgebracht.

Um eine Vermehrung von 100 Trockengewicht zu erlangen, geben die Würmer 450, 426 und 490 Blattabfälle und Abgänge, so dass man annehmen kann, dass die nährenden Bestandtheile, welche die Würmer assimiliren nur ohngefähr den sechsten Theil des Gewichts der gefressenen Blätter betragen, die fünf anderen Theile werden in Abgänge verwandelt oder dienen zur Respiration der Würmer.

Durch diese Tabellen ist es leicht, mit Sicherheit das Maximum der Kokons zu bestimmen, welche ein gegebenes Ge-

wicht zur Ernährung der Würmer bestimmter Blätter liefern kann. Da wir wissen, dass das Gewicht der ausgebildeten Würmer ohngefähr die Hälfte des Gewichts der Kokons beträgt, die sie spinnen müssen, so finden wir, dass, abgesehen von den als Abfall hinterlassenen Blättern, 1000 Gewichtstheile frischer, gefressener Blätter 166, 167 und 136 Theile frischer Kokons geben können. Ein solches Resultat kann aber offenbar in der Praxis nicht erhalten werden, weil die Hälfte der Blätter und in der Regel noch viel mehr, als Abfall zurückbleibt. Bekanntlich wird von den Seidenzüchtern ein Ertrag von 60 Gewichtstheilen Kokons als ein sehr befriedigendes Resultat angesehen. Es müssen demnach die vor einigen Jahren gemachten Angaben, einer mehr als doppelten Ausbeute, in Zweifel gezogen werden.

Mehrere, im Verlaufe dieser Studien gemachte Beobachtungen verdienen noch Mittheilung:

Man weiss, dass die Würmer sich zur Zeit ihrer Ausbildung der Abgänge und der in ihrem Darmcanal befindlichen, nicht verdauten Blätter entledigen; sie verlieren alsdann binnen wenigen Stunden 8—10 p. C. ihres Gewichts. Diese Verminderung des Gewichts bleibt indessen nicht dabei stehen. Wenn der Wurm einen zur Bildung seines Kokons passenden Ort erwählt und daselbst seinen ersten Faden befestigt hat, so entledigt er sich noch eines festen, weissen oder grünen Abganges, welcher eine grosse Menge Harnsäure enthält. Einige Zeit nachher entlässt er eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit, die eine sehr deutliche alkalische Reaction zeigt. Dieser Harn ist nicht ammoniakalisch, sondern ist eine *Auflösung von 1,5 p. C. kohlensaurem Kali.* Woher diese Ausleerung kommt, deren Menge 15 bis 20 p. C. des wirklichen Gewichts der Larve beträgt, wozu sie dient, werden die Entomologen zu ergründen suchen.

Eine andere Beobachtung machte ich hinsichtlich der mehr oder weniger beschleunigten Reife der Würmer. In der Absicht den Gewichtsverlust derselben zu bestimmen, den sie in Folge einer kürzeren oder längeren Entziehung von Nahrungsmitteln erleiden, liess ich zwei Würmer fasten, die ihr letztes Alter erreicht hatten aber noch begierig frassen. Jeder von ihnen wog 1,870 Grm.; sie hatten noch nicht zwei Drittel ihrer Grösse erreicht, da die übrigen, mit denen sie zusammen waren,

bei ihrer höchsten Ausbildung 2,70 bis 3 Grm. wogen. Nichtsdestoweniger wurden diese beiden Würmer nach 5tägigem Fasten weiss, als wenn sie reif wären, und begannen ihre Kokons, die nach Verlauf der gewöhnlichen Zeit, von männlichen Schmetterlingen durchbohrt wurden. Diese waren eben so wie die Kokons sehr klein; sie wogen nur 172 und 180 Milligrammen, während das Normalgewicht dieser Insecten 400 bis 500 Milligrammen ist. Die Seide jedes Kokons wog 50 Milligrammen anstatt 160 Milligr., das mittlere Gewicht der Seide meiner Kokons.

In Bezug auf die Praxis scheint dieser Versuch zu beweisen, dass ein Seidenzüchter, im Fall eines Mangels an Blättern, noch Nutzen ziehen kann aus fast reifen Würmern, wenn er sie auch nicht vollständig ernähren konnte. So gering auch der Ertrag der Erndte sein mag, so wird sie doch im Verhältniss zu den verbrauchten Blättern stehen. In wissenschaftlicher Hinsicht würde es vielleicht interessant sein, Würmer aufzuziehen, die von Eltern so schwächlicher Natur abstammten, um zu bestimmen, bis zu welchem Grade sich diese Beschaffenheit fortpflanze, und welchen Einfluss dieselbe auf die Güte der Seide haben könne.

Die Resultate über die Ausbeute der Würmer an Kokons, die der Kokons an Seide und der Schmetterlinge an Eiern stimmen ziemlich genau mit den von Dandolo und Robinet erhaltenen überein. 100 Grammen von mir aufgezogener Würmer lieferten 53,4 Grm. frische Kokons. Diese Verhältnisse sind indessen veränderlich und schwierig genau zu bestimmen.

Bei der Bestimmung der Menge der Seide, welche jeder Wurm in dem vom Schmetterlinge durchbohrten Kokon hinterlässt, erhielt ich das wichtige Resultat, dass das Gewicht der Seide durchaus nicht mit dem der Würmer und der Schmetterlinge im Verhältniss steht; mit andern Worten, dass die schweren und die leichten Kokons fast dieselbe Menge Seide enthalten. Der Unterschied rührt vom Gewicht der Schmetterlinge her; für die männlichen beträgt derselbe zwischen 310 und 400 Milligrammen, während die weiblichen in der Regel mehr als doppelt so viel wiegen. Die Hälfte des Gewichts dieser letzteren rührt von den in ihnen enthaltenen Eiern her.

Da es wahrscheinlich ist, dass die weiblichen Schmetterlinge

von den schwersten Würmern herrühren, die verhältnissmässig die grösste Menge von Blättern aufgezehrt haben, so wird man folgern können, dass, wenn im Anfange der Zucht, und selbst dann, wenn die Larven sich bereits gehäutet haben, die männlichen von den weiblichen unterschieden werden könnten, es von Nutzen sein würde, diese letzteren aufzuopfern (mit Vorbehalt derer, welche zur Fortpflanzung dienen sollen), und sich vorzugsweise mit der Erziehung der männlichen zu beschäftigen, welche eine geringere Menge Nahrung zu sich nehmen, und eine gleiche Menge Seide liefern. Betrachtet man die ungeheure Menge Blätter, welche die Würmer während ihrer grössten Gefrässigkeit, einige Tage nach ihrer Reife, aufzehren, so begreift man, welchen Vortheil diese Frage hinsichtlich der Kosten der Seide bietet.

Unglücklicherweise vermag man noch nicht die Geschlechter der Seidenwürmer zu unterscheiden; man gelangt jedoch durch die Puppen und die Schmetterlinge dazu, da die weiblichen viel schwerer als die männlichen sind. Nichts beweist, dass diese Gewichtsunterschiede nicht schon bei den Larven stattfinden. Ich muss bemerken, dass, wenn sie vorkommen, die grosse Sorgfalt, welche man auf Herstellung einer vollkommenen Gleichheit unter den Würmern verwendet, indem die Zurückgebliebenen beseitigt, die vor andern Vorausgeeilten der Nahrung beraubt werden, das Resultat, um das es sich handelt, befördern wird.

Ich habe Gelegenheit gehabt, eine grosse Anzahl reifer Larven zu öffnen, und die Seidenbehälter zu trennen, um vergleichsweise die Seide und den sie erzeugenden rohen Stoff zu untersuchen. Ich erhielt die unerwartete Thatsache, dass das Gewicht von zwei getrockneten Seidenbehältern *(lobes)* wesentlich geringer ist, als das der Seide, welche Würmer, die sich unter gleichen Bedingungen befanden, lieferten während zwei Seidenbehälter im Mittel 100 Milligr. wiegen, betrug das mittlere Gewicht der Seide 160 Milligr.

Dieses Resultat kann auf zweierlei Weise erklärlich werden: es ist möglich, dass die Ausscheidung der Seide beim Wurm auch während der Bildung seines Kokons fortgesetzt wird; eben so kann man annehmen, dass der Wurm während seiner Arbeit der Substanz seiner Seidenbehälter einen fremden

Stoff zuführt, vielleicht den, welchen die Seide beim Entschälen verliert; in diesem Falle wäre der Behälter dieses Stoffes aufzusuchen. Mir scheint die erste Hypothese wahrscheinlicher.

Aus den in dem ersten Theile meiner Arbeit gegebenen numerischen Werthen geht hervor, dass die Würmer 5 bis 6 p. C. Seide ihres Gewichts liefern. Die Menge der verfütterten Blätter ist schon oben angegeben worden.

LXIV.

Ueber die eiweissartigen Körper*).

Von

L. Melsens.

(*Ann. de chim. et de phys. XXXIII*, 170.)

Die Kenntniss der organisirten, stickstoffhaltigen Körper lässt viel zu wünschen übrig, sowohl in analytischer Beziehung, als auch hinsichtlich der einfachsten Veränderungen, welche durch chemische oder physische Agentien in ihnen hervorgebracht werden. Unter einfachsten Veränderungen verstehen wir diejenigen, welche nicht hinreichend sind, um die organisirten Körper in sogenannte organische Körper überzuführen, dass sie nämlich ohne Zersetzung flüchtig, krystallisirbar, mit einem Wort, fähig werden, scharf bestimmte Verbindungen zu bilden. Die Einwirkung der Wärme, einiger thierischer Flüssigkeiten, schwacher Säuren, entweder allein oder in Verbindung mit gewissen den Fermenten analogen Körpern, diejenige schwacher Basen unter denselben Umständen, alle diese Einwirkungen können wohl hinsichtlich des Ansehens, der Löslichkeit, der physikalischen Eigenschaften Veränderungen hervorrufen, ohne jedoch tiefe chemische Veränderungen zu bewirken.

Die Analysen der eiweissartigen Körper, welche ich 1845 veröffentlicht habe, unterscheiden sich von denen anderer Analytiker sehr wesentlich. So würde das Fibrin ein p. C. Stickstoff mehr enthalten, als man gewöhnlich annimmt. Der unlös-

*) Eine kurze Notiz hierüber wurde schon d. J. 54, 62 gegeben.

liche Körper, welcher aus dieser Substanz durch sehr langes Kochen ausgeschieden wird, würde ohngefähr 5 p. C. Stickstoff mehr enthalten als andere Analysen angeben. Meine Resultate nähern sich den Zahlen, welche Gay-Lussac und Thenard (*Mémoires d'Arcueil*) für das Fibrin gefunden haben.

Die Darstellung dieser Stoffe ist schwierig, so bereite ich das Fibrin von solcher Weisse, so durchscheinend, von solchem Ansehen, dass es die meisten Chemiker und Physiologen kaum wieder erkennen würden. Dieser, in den physikalischen Eigenschaften so bestimmte begrenzte Unterschied rührt nur von dem sorgfältigen Auswaschen des Fibrins her, das durch Schlagen des Blutes erhalten wurde.

Ich werde die Vorsichtsmaassregeln beschreiben, welche man zur Darstellung eines weissen, vollkommen reinen Fibrins beobachten muss. Man schlägt das eben aus den Venen oder Arterien gelassene Blut mit der Vorsicht, dass man nicht beständig dieselben Bewegungen macht. Man kann die flache Hand auf den Boden des Gefässes legen und mit ihr einige starke Bewegungen hin und her machen, dann und wann wendet man die Hand, und schlägt in verticaler Richtung die Masse des Blutes. Schlägt man mit einem gewöhnlichen, oder aus Glasstäben gebildeten Besen, so kommt es vorzüglich darauf an das Blut unregelmässig zu bewegen. Ich habe mir indessen noch nicht erklären können, warum gewisses Fibrin sich leichter wäscht als anderes, und warum ich, wenn ich selbst das Blut mit der Hand schlage, öfterer ein Fibrin erhalte, das sich leichter reinigen lässt, als es anderen Personen gelingt.

Wenn das Fibrin durch Sammeln auf Leinwand oder einem Sieb vom Serum und den Blutkügelchen getrennt ist, so müssen alle die Theile entfernt werden, welche sehr roth bleiben oder zusammengeballt sind.

Die ersten Waschungen können mit farblosem oder nur wenig roth gefärbtem Serum geschehen; man erhält dieses, wenn sich die Blutkügelchen schnell absetzen, was sehr häufig bei dem vom Fibrin befreiten Pferdeblut geschieht. Auf diese Weise wird das Fibrin von einer grossen Menge rother Kügelchen befreit, ohne dass diese durch directe Einwirkung des Wassers zersetzt werden können. Denn im letzteren Falle werden die Hüllen der Blutkörperchen, oder der umgestalteten und

entfärbten Kügelchen dem Fibrin anhängen und es verunreinigen.

Man könnte auch die Waschungen mit durch Salz gesättigtem oder zuckerhaltigem Wasser beginnen; ich habe diess indessen nicht bei dem Fibrin gethan, was mir zu meinen Analysen gedient hat.

Will man es unmittelbar mit lauem Wasser waschen, so muss man davon anfangs nur wenig zusetzen, stark auspressen und diese Operationen wiederholen.

Das grösstentheils entfärbte Fibrin wird alsdann mit gewöhnlichem Wasser gewaschen, während die einzelnen Fasern zerrissen, die stärkern geöffnet, und diejenigen entfernt werden, denen die färbende Substanz des Blutes hartnäckig anhängt. Es wird sehr oft stark ausgepresst und dann wiederum in Wasser eingetaucht.

Mehrere Stunden Arbeit sind nöthig, um das Fibrin in dem weissgelblichen Zustande zu erhalten, in welchem man es gewöhnlich erhält.

Ist aber das Auswaschen mit gewöhnlichem Wasser beendigt, so wasche ich es mehrere Stunden, bisweilen Tage lang mit destillirtem Wasser, was mit Kohlensäure gesättigt ist; dabei wird alles rosa oder gelb gefärbte weggeworfen und fortgefahren, die Faserbündel zu zerreissen und zu öffnen.

Ich habe es oft, vorzüglich gegen das Ende der Arbeit, wenn ich das physikalische Ansehen des Stoffes zeigen wollte, für gut befunden, dem mit Kohlensäure gesättigten Wasser einige Tropfen reine Essigsäure zuzufügen. Das Fibrin schwillt auf und man erkennt leichter die unreinen, wegzuwerfenden Theile.

Ein langes Auswaschen mit reinem oder mit durch Kohlensäure gesättigtem Wasser, während die Essigsäure entfernt wird, giebt dem Fibrin die halbe Durchsichtigkeit wieder, die ihm eigenthümlich ist, eben so wie sein faseriges Ansehen.

Trotz aller dieser Sorgfalt ist es schwierig ein Fibrin zu erhalten, das vollkommen von den Hüllen der Blutkügelchen oder der entfärbten Kügelchen befreit ist.

Ich führe diese Bereitung an, um meine Zahlen zu rechtfertigen, die nicht allgemein angenommen sind, und um die Chemiker, welche *vollständige* Analysen des Fibrins ausführen

wollen, zu veranlassen, noch vollkommnere Auswaschungsweisen zu versuchen. Ich lege Nachdruck auf das Wort vollständige Analyse, um sich nicht über den Werth der Analysen eiweissartiger Stoffe zu täuschen; nur sehr wenige von ihnen sind vollständig, d. h. es sind alle Elemente bestimmt, Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Eisen und Asche durch directe Wägung, der Sauerstoff aus dem Verlust.

Wir werden nur durch diese Bestimmungen die Constitution der unmittelbaren Grundstoffe der Organisation gut beurtheilen können. Ich will mich deutlicher erklären. Das Fibrin, Albumin, Caseïn u. s. w., enthalten Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff, Schwefel, Wasserstoff und zuweilen Eisen. Nach einigen Chemikern soll das Eisen sogar als Element in dem Fibrin enthalten sein. Was ich über die Schwierigkeiten seiner Reinigung angeführt habe wirft Zweifel auf diese Ansicht. Man findet indessen fast beständig schwefelsaures Eisenoxydul in den Fäulniss-Producten des Fibrins. Wie dem auch sein mag, wir finden unter den Elementen, welche die eiweissartigen Stoffe enthalten, wenn wir den Kohlenstoff übergehen, Körper, welche denselben chemischen Familien angehören: Sauerstoff und Schwefel, welche so viel Analogie haben, Phosphor und Stickstoff, welche so viele correspondirende Verbindungen bilden, Wasserstoff und Eisen, welche viele Chemiker in dieselbe Familie stellen. Es würde demnach wohl möglich sein können, dass der Sauerstoff in diesen Körpern zum Theil durch Schwefel, der Stickstoff durch Phosphor und der Wasserstoff durch Eisen ersetzt wäre. Zur Erkennung der wahren Constitution, zur Erhaltung einer wahren Analyse müsste man, abgesehen von den Aschen, gleichzeitig alle Elemente derselben Probe bestimmen, und diess um so mehr, als die Abweichungen nur unbedeutend sind.

Ob die Erscheinungen der Substitution, welche sich bei Körpern derselben Familie oder bei isomorphen vorfinden, möglich sind unter dem Einflusse des Lebens, wissen wir nicht; aber es genügt auf die Bestimmungen des Schwefels und des Phosphors einen Blick zu werfen, um sich zu überzeugen, dass die Summe dieser Elemente ziemlich variabel ist. Wir besitzen einige vollständige Analysen; sie unterstützen diese Hypothese,

denn die Menge des Stickstoffs vermehrt sich in dem Verhältniss als sich Phosphor und Schwefel vermindert; vermehrt sich hingegen die Menge des Phosphors und des Schwefels, so vermindert sich im Verhältniss der Stickstoff.

Ich erwähne noch einige sehr wohl bekannte Thatsachen, die allerdings der Mineralchemie angehören. Diese an rohen Körpern beobachteten Thatsachen verknüpfen sich mit anderen ähnlichen Thatsachen bis zu einem gewissen Punkt, die aber an Körpern, welche im Lebensprocesse auftreten, wahrgenommen werden.

Wird eine verdünnte Auflösung von arseniger Säure mit Schwefelwasserstoff behandelt, so färbt sie sich gelb; das Schwefelarsenik an und für sich unlöslich, bleibt in der Flüssigkeit gelöst; es genügt diese helle Flüssigkeit durch eine starke Säure anzusäuren, um sie zu entfärben und gelbes Schwefelarsenik niederzuschlagen. Das gefällte Schwefelarsenik löst sich in sehr kleiner Menge in reinem und heissem Wasser, angesäuertes Wasser verliert diese lösende Eigenschaft. Ausserdem weiss man, dass die Fällung des Schwefelarsens bewirkt werden kann: 1) durch Gefrieren; 2) durch Erhitzen der Flüssigkeit; 3) durch Einwirkung der Säuren in folgender Ordnung: Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Oxalsäure, Essigsäure, Weinsäure; sogar Kohlensäure scheint ähnlich zu reagiren; 4) einige Salze erzeugen dieselbe Wirkung: Chlorammonium, salpetersaures Kali, schwefelsaures Natron, schwefelsaure Magnesia.

Man kennt mehrere Thatsachen dieser Art, die Fällung des Jodstärkemehls durch Salze u. s. w.

Es scheint demnach, dass irgend eine Veränderung der physikalischen Eigenschaften einer Flüssigkeit die Fällung eines an und für sich unlöslichen Körpers bewirken kann, der aber die Eigenschaft besitzt sich in Auflösung zu erhalten oder eine vollkommne Auflösung scheinbar vorzustellen, wenn er in gewissen Flüssigkeiten gebildet wird.

Wir wissen, dass einige Niederschläge langsam gebildet werden, während sie sogleich erscheinen, wenn man die Flüssigkeiten umschüttelt.

Einige Körper krystallisiren nicht unter einer alkalischen Schicht, z. B. Phosphor; sobald man aber das Gefäss schüttelt, oder den flüssigen Phosphor mit einem Glasstabe berührt, so

erstarrt er sogleich und erwärmt sich dabei. Einige Auflösungen krystallisiren nur beim Zutritte der Luft, z. B. das schwefelsaure Natron.

Die Temperatur des Wassers kann mehrere Grad unter Null herab sinken, ohne dass dasselbe fest wird. Eine Bewegung genügt, um es im Augenblick unter Entbindung von Wärme zum Erstarren zu bringen.

Es geht aus diesen Thatsachen hervor, dass einfache physikalische Veränderungen in Flüssigkeiten den Absatz von Niederschlägen bewirken, dass gelöste oder flüssige Körper durch Erschütterungen in den festen, in den krystallisirbaren Zustand übergeführt werden können.

Wir könnten hieraus vielleicht noch folgern, dass die Bewegungen, welche durch die allgemeine Gravitation hervorgerufen werden, wohl auch den Erschütterungen und Umschütteln Aehnliches bewirken, durch welches die Krystallisation befördert wird. Die Materie würde sich vielleicht anders verhalten, wenn sie vollkommen in Ruhe wäre.

Ich glaube jetzt Thatsachen vorgeführt zu haben; welche Erscheinungen analog sind, die wir im Gebiete der Zoochemie und Phytochemie finden.

Wie sollte man sich die Coagulation des Fibrins durch das Schlagen des Blutes erklären, wenn man nicht annimmt, dass die durch das Schlagen bewirkte Bewegung an den Phaenomenen Theil nimmt?

Man weiss auch, dass mehrere Chemiker Differenzen bei der Bestimmung des Fibrins gefunden haben, je nach der Art und Weise, wie das Blut geschlagen wurde. Die einen nehmen an, dass sich die Menge des Fibrins durch Bewegung vermehre, die andern hingegen sagen, dass sie sich vermindere.

Die Temperatur nimmt ebenfalls an solchen Erscheinungen Theil; so kann durch Erkältung das freiwillige Gerinnen lange Zeit verhindert werden; auch beim Schlagen des Blutes hat sie Antheil an der Abscheidung des Fibrins.

Ohne Zweifel werden bei der Abscheidung des Fibrins aus dem Blute die darin befindlichen Salze und Stoffe von Einfluss sein; sie werden die physikalische Beschaffenheit des Blutes so abändern können, dass es mehr oder weniger leicht coagulirbar sein wird. Wenn wir die Salze oder die Körper, welche eine

Beschleunigung oder Verzögerung der Coagulation bewirken können, prüfen, so ist es sehr schwierig, sich das Phaenomen anders, als durch eine rein physische Wirkung zu erklären, wie beim Falle des Schwefelarseniks.

Das lösliche Albumin wird durch Schütteln nicht nur in einen unlöslichen Körper übergeführt, sondern es bietet auch das Ansehen eines vollkommen organisirten Körpers. Diese neue Form erhält es durch Umschütteln, Stösse, kurz durch Bewegungen.

Man ersieht hieraus, welche Stütze Erfahrungen dieser Art für die Hypothesen der Physiologen sein können, welche glauben, dass die pflanzliche oder thierische Organisation, hinsichtlich der Form, ein der Krystallisation analoges Phaenomen darbiete.

Es würde zweckmässig sein, ähnliche Thatsachen aufzusuchen und die Umstände genau zu erforschen, unter denen sie sich darbieten. Durch solche, gründlich erwogene Thatsachen würden wir vielleicht in den Stand gesetzt, uns von der Bildung der Gewebe Rechenschaft zu geben, und wir könnten dahin gelangen, sie künstlich zu erzeugen.

Wir werden die Fortschritte der Wissenschaften, welche sich auf die Lebenserscheinungen beziehen, den Bemühungen verdanken, welche zum Zweck haben, die Umwandlungen der stickstoffhaltigen Körper der Organisation unter dem Einfluss der vereinigten physischen und chemischen Kräfte, zu ergründen. Wir dürfen hierbei aber nicht vergessen, dass wir beim Studium dieser Umwandlungen alle Umstände erwägen müssen, welche Abänderungen der physikalischen Wirkungen und der chemischen Affinität veranlassen können.

Ich werde die Versuche, von denen ich hier nur einen kurzen Ueberblick gebe, später ausführlicher mittheilen. Die sehr schwierige und lange analytische Arbeit wird den Schlüssel der untersuchten Wirkungen geben; hauptsächlich wünsche ich aber die mögliche oder wahrscheinliche Analogie nachzuweisen, welche zwischen gewissen Erscheinungen der unorganischen Chemie und denen stattfindet, die ich bei meinen Versuchen über das Albumin beobachtet habe.

Es ist bekannt, dass mehrere schwache Säuren das Eiweiss aus seinen Lösungen nicht fällen; meine Versuche beziehen sich

vorzüglich auf die dreibasische Phosphorsäure und auf die Essigsäure. Ganz anders verhält sich das Albumin bei Gegenwart gewisser Salze, welche keine auffallende chemische Wirkung auf dasselbe zu äussern scheinen; die Reactionen verändern sich, denn Essigsäure, ebenso wie die dreibasische Phosphorsäure und selbst wie einige saure Phosphate fällen das Albumin mehr oder weniger vollständig.

Ich kenne nur einen Fall, wo das Albumin fällbar wird durch Essigsäure, dieser ist, wenn es durch Schwefelsäure in die von Berzelius als schwefelsaures Albumin bezeichnete Verbindung übergeführt wurde. In Betreff der Einwirkung der Essigsäure auf reines, nach dem Verfahren von Wurtz dargestelltes Albumin, unterscheidet sie sich wesentlich von denen, welche ich später anführen werde.

Die Auflösungen des mit Salz versetzten Albumins bereite ich auf folgende Weise: Eiweiss wird mit seinem gleichen Volumen Wasser verdünnt und filtrirt; ich werde diese Auflösung des Albumins die normale nennen, von einem spec. Gew. von 1,020 ungefähr. Die eiweisshaltige Flüssigkeit wird durch einen Ueberschuss von Salzen mit diesen gesättigt. Diese abfiltrirte Lösung bezeichne ich mit dem Namen des normalen gesättigten Albumins. Das normale mit Kochsalz gesättigte Albumin besitzt ein spec. Gew. von ungefähr 1,200.

Meine Versuche wurden fast mit allen Salzen angestellt, welche scheinbar ohne eine Einwirkung auf das Albumin sind, ebenso wie mit denen, welche dasselbe anfangs fällen, welcher Niederschlag aber entweder in einem Ueberschuss des Albumins oder des Salzes löslich ist. Bei einigen Salzen des Baryts, des Kalks, der Talkerde, des Ammoniaks u. s. w., muss man das Albumin im Ueberschuss lassen; denn beim Sättigen wird es durch diese Salze, wenn sie im Ueberschuss hinzugefügt werden, gefällt. Will man in diesen Fällen die Reactionen untersuchen, so fügt man in kleinen Mengen die Auflösung des normalen Albumins so lange hinzu, bis der vorher gebildete Niederschlag wieder gelöst ist.

Ich spreche mich nicht über die Natur der erhaltenen Niederschläge aus, aber es scheint klar zu sein, dass man in den meisten Fällen annehmen darf, dass das Albumin nur in Folge einer eigenthümlichen physikalischen Beschaffenheit der Flüssig-

keit gefällt wird; dass, wenn bisweilen die Niederschläge nicht sogleich erscheinen, z. B. in verdünnten Flüssigkeiten, durch Umrühren diese getrübt werden können, wie dies bei der Fällung, Krystallisation, Erstarrung, mit einem Wort bei anorganischen Körpern geschieht, so beim Wasser, schwefelsauren Natron, Phosphor etc.

Ich glaube nicht nöthig zu haben, alle Reactionen des normalen mit Salzen gesättigten Albumins anzuführen, noch alle Salzauflösungen, die ich angewendet habe, aufzuzählen. Ich ziehe es vor, einen kurzen Auszug der wichtigsten Reactionen zu geben.

Die dreibasische Phosphorsäure fällt das normale, mit Salzen gesättigte Albumin. Einige Salze, wie Borax, phosphorsaures Natron, essigsaures Natron, essigsaures Kali, machen indessen eine Ausnahme von dieser Regel; aber beim Umrühren der Flüssigkeit mit einem Stabe, sieht man sie in Folge der mechanischen Einwirkung sich langsam trüben.

Alle andern mit Salzen gesättigten Auflösungen des Albumins werden durch Phosphorsäure gefällt; diese Niederschläge lösen sich in einem Ueberschuss von Phosphorsäure. Bei Gegenwart der Salze giebt also das Albumin dieselben Reactionen mit der dreibasischen Phosphorsäure, wie das normale mit der einbasischen Phosphorsäure, die es fällt, und der dreibasischen, die den Niederschlag wieder auflöst.

Die Niederschläge haben eine körnige Form.

Die sauren Phosphate wirken im Allgemeinen ebenso wie die Phosphorsäure.

Die Essigsäure fällt das mit Salzen gesättigte Albumin. Der gebildete Niederschlag löst sich nicht bemerklich in einem Ueberschuss der Essigsäure.

Je nach der Natur der Salze, der Concentration etc. erhält man körnige oder sehr flockige und zusammengeballte Niederschläge. Die körnigen Niederschläge lösen sich oft in dreibasischer Phosphorsäure; die flockigen lösen sich nicht oder sehr wenig.

Wenn ein durch Essigsäure oder Phosphorsäure gebildeter Niederschlag durch die letztere wieder gelöst ist, so scheidet ihn oft ein Ueberschuss von Essigsäure von Neuem ab,

Die in mit Salzen gesättigtem Albumin durch einen Ueberschuss

von Essigsäure gebildeten Niederschläge, sind im Allgemeinen in Alkohol, Aether, Oelen, kaltem und heissem Wasser, Ammoniak in der Kälte oder Wärme, in Kalilauge in der Kälte unlöslich, letztere zersetzt sie in der Wärme. Die stärkeren Säuren greifen sie an; concentrirte Chlorwasserstoffsäure giebt nach einiger Zeit eine violette Färbung, welche sie mit Albumin, Casein und Fibrin erzeugt.

Es ist bekannt, dass das Quecksilberchlorid das natürliche Albumin fällt. Dieser Niederschlag ist in einem Ueberschuss von Salz, in Eiweiss, in Kochsalz u. s. w. auflöslich. Es war leicht vorherzusehen, dass das Quecksilberchlorid nicht mehr das Eiweiss fällt, wenn es mit den Chlorüren, den Bromüren, den Jodüren, den Alkalien verbunden ist; es erzeugt aber in den Chlorüren der erdigen Alkalien stets eine Trübung, wenn man es im Ueberschuss anwendet; im Allgemeinen ist dieser Niederschlag leicht in einem Ueberschuss des gesättigten Albumins löslich.

Wenn zu einer Mischung von mit Kochsalz gesättigtem Albumin und Quecksilberchlorid, Phosphorsäure hinzugefügt wird, so bildet sich ein Niederschlag, der sich durch einen Säureüberschuss wieder löst; mit Essigsäure bildet sich auch ein Niederschlag, dieser löst sich aber nicht in einem Säureüberschuss.

Das Quecksilberchlorid fällt das Albumin aus der Auflösung vieler andern Salze, des phosphorsauren, schwefelsauren, salpetersauren Natrons, des salpetersauren Kalis, des Borax, des schwefelsauren Kalis u. s. f. Diese Niederschläge sind oft in einem Ueberschuss des mit Salz gesättigten Albumins löslich; Phosphorsäure, Ammoniak, Kali lösen sie. Ueberschüssige Essigsäure fällen diese Lösungen stets und bilden einen permanenten Niederschlag.

Die Basen wirken im Allgemeinen auf die mit Salzen gesättigten Lösungen des Albumins wie auf das normale Albumin; die starken löslichen Basen verdrängen die unlöslichen, flüchtigen.

Alkohol, Aether, Terpentinöl, Kreosot wirken ebenso auf die mit Salzen gesättigten Lösungen des Albumins wie auf das normale natürliche Albumin.

Im Allgemeinen geben die Säuren in mit Salzen gesättigten

verdünnten Lösungen des Albumins leichter und deutlicher sichtbare Niederschläge oder Trübungen, als bei der Anwendung der Auflösung des normalen, mit seinem gleichen Volumen Wasser verdünnten Albumin.

Chlor, Brom, Jod wirken nicht immer auf gleiche Weise; bisweilen bildet sich der Niederschlag im gesättigten Albumin schneller und leichter, andre Male erscheint er später.

Aus diesen Thatsachen geht hervor, dass bei Gegenwart verschiedener Salze das Albumin eigenthümliche Reactionen darbietet:

1. Es wird durch Körper, welche es nicht fällen, unlöslich gemacht; diese Reactionen sind noch sehr wahrnehmbar bei verdünnten Flüssigkeiten.

2. Es kann sich in dem Körper lösen, der es gefällt hat, oft löst Phosphorsäure den durch schwache und nicht überschüssig zugesetzte Essigsäure gebildeten Niederschlag wieder auf.

3. Es wird nicht durch Körper gefällt, die es gewöhnlich fällen.

4. Der durch Essigsäure in mit Salz gesättigtem Albumin gebildete Niederschlag ist unlöslich in der Kälte und Wärme in Ammoniak, in der Kälte in concentrirter Kalilauge, in kochendem Alkohol, in Wasser.

Wenn die Fällung des Eiweisses durch Essigsäure aus salzhaltigen Flüssigkeiten, bis zu einem gewissen Grade eine Verwechselung dieses Stoffes mit dem Casein veranlassen kann, so kann diese Verwechselung wenigstens leicht vermieden werden, wenn man die Arbeiten von Guillot und le Blanc über die Gegenwart des Caseins im Blute berücksichtigt.

Es ist klar, dass man, um zu unangreifbaren Resultaten zu gelangen, alle diese Versuche mit reinem Albumin anstellen muss, welches nicht mit Salzen vermischt ist, die wir im Eiweiss oder im Serum antreffen.

Diese Resultate würden vor einigen Jahren bei den bestrittenen Untersuchungen der Umwandlungen der stickstoffhaltigen Stoffe ein besonderes Interesse dargeboten haben; sie würden theilweise die von Denis gemachte Einwenduug beseitigt haben, welcher behauptete, dass das Fibrin, durch Digestion im noch feuchten Zustande mit Salpeter und Soda in Eiweiss umgewandelt werde.

Man führte dagegen an, dass der bei dieser Reaction gebildete Körper kein Albumin sei, weil er durch Essigsäure gefällt werde.

Jetzt wissen wir aber, dass das Albumin des Eiweisses oder des Serums durch Salpeter fällbar wird, nicht allein durch Essigsäure, sondern auch durch dreibasische Phosphorsäure.

Wurtz hat die Gegenwart des Albumins in den Fäulnissproducten des Fibrins nachgewiesen; ich habe die löslichen Bestandtheile des faulenden Fibrins untersucht. Man findet darin oft einen durch Essigsäure fällbaren Körper, welcher in einem Ueberschuss des Reagens auflöslich ist. Es scheint demnach, dass das Fibrin sich auch in Casein umwandeln könne. Gluge hatte schon vor langer Zeit eine analoge Beobachtung gemacht.

Wenn einige der Erscheinungen, welche bei der Fällung und der Auflösung des Albumins durch Reagentien wahrgenommen werden, chemischen Wirkungen zugeschrieben werden müssen, so ist es gewiss, dass die physische Constitution der Flüssigkeiten dabei von Einfluss ist, wie beim Schwefelarsenik u. s. w.

Wie könnte die Wirkung der Salze anders erklärt werden?

Wie könnte man diese Fällung durch Körper erklären, welche das Albumin nicht fällen?

Zur Stütze dieser Hypothese dient ein merkwürdiger Versuch. Die normale mit Kochsalz gesättigte Albuminauflösung wird mit destillirtem Wasser verdünnt, bis Essigsäure sie nicht mehr fällt; dieselbe Menge der mit Kochsalz gesättigten Normalauflösung wird hingegen mit Essigsäure gefällt und nach der Fällung so viel destillirtes Wasser hinzugesetzt, als zur Verdünnung der ersten Auflösung nöthig war. In diesem zweiten Falle löst sich der Niederschlag nicht mehr in der Menge Wasser, welche im ersten Falle seine Bildung verhinderte.

Wenn ich zufolge der vorhergehenden Versuche annehme, dass die eigenthümliche physikalische Beschaffenheit der Flüssigkeiten zur Fällung des Albumins beiträgt, so werden die folgenden keinen Zweifel über den Einfluss des Schüttelns lassen.

Bisweilen bleiben die sehr verdünnten, gemischten Flüssigkeiten hell. Werden sie aber mit einem Glasstab umgerührt, so trüben sie sich, und es erscheinen bald faserige Theilchen. Unterm Microscop erscheinen sie als faserige, sehr deutlich *organisirte Formen*. Diese Fasern legen sich an einander, ver-

filzen sich, und bilden wirkliche Membranen. Wir finden hierin ein Phaenomen, was mit der Bildung der mineralischen Niederschläge unter Einfluss des Umrührens zu vergleichen ist.

Die Theorie der Bereitung des Eierschnees, der Mayonaise, würde ohne Zweifel zu meinen Resultaten geführt haben.

Diese Erscheinungen haben die Chemiker, welche sich mit dem Albumin beschäftigten, beobachten müssen; es ist zu bewundern, dass keiner von ihnen etwas davon erwähnt hat. Die Annahme, dass das alleinige Umschütteln das Albumin fälle, es unlöslich mache, führte mich darauf, aufmerksam das zu beobachten, was beim Schlagen des natürlichen oder salzhaltigen aber vollkommen klaren Eiweisses vor sich geht.

Bei der Darstellung einer sehr hellen Auflösung des normalen oder mit Salzen gesättigten Albumins, müssen einige Vorsichtsmassregeln genommen werden.

Die Spitze des Trichters muss den Boden oder die Wände des Gefässes berühren, welches zur Aufnahme des filtrirten Eiweisses dient; wenn die Tropfen aus der Trichterröhre von einer gewissen Höhe herunter fallen, so sieht man auf der Oberfläche der hellen Lösung eine oder mehrere Membranen mehr oder weniger entwickelt an der Stelle, wo der Tropfen der filtrirten Flüssigkeit herabfällt. Ich glaubte diese so deutlich organisirten Membranen seien Zellen des Eiweisses, welche durch die Poren des Filters gegangen seien, allein ich wurde bald enttäuscht.

Beim Durchleiten eines Luftstroms durch eine Auflösung normalen mit Salzen gesättigten Albumins, welche so verdünnt war, dass der Schaum nicht aus dem Glase steigen konnte, sah ich, dass der Schaum sich in einen festen Körper verwandelte, welcher in Ammoniak, Kali, Wasser, verdünnten Säuren unlöslich war.

Dieser Körper war organisirt. — Ich suchte mir sofort die Fragen zu beantworten, ob die austrocknende Wirkung der Luft oder der Sauerstoff diese Veränderung des Albumins herbeigeführt habe?

Der erste Einwand wurde beseitigt, als ich durch mit Wasserdampf gesättigte Luft das Aufschäumen bewirkte; es bildete sich derselbe Körper mit einem Gas, welches das Wasser nicht dem *Schaume entführen* konnte. Ich glaube beide Ein-

wendungen auf einmal gehoben zu haben, als ich eine Auflösung normalen mit Kochsalz gesättigten Albumins, die mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt war, in einem luftdicht verschlossenen Glase 24 Stunden aufbewahrte und dann und wann umschüttelte. Es erzeugte sich eine sehr beträchtliche Menge des unlöslichen Körpers.

Die Luft der Flasche war unverändert geblieben, und Verdampfung war unmöglich. Ich erkannte übrigens in dem unlöslichen Körper organisirte Fasern und körnige Theilchen.

Obgleich dieser Versuch alle Zweifel zu heben schien, so stellte ich doch noch einen Versuch mit einem unwirksamen Gase an. Ich wandte Wasserstoffgas an, welches durch Aetzkali gereinigt und mit Wasser vor dem Einleiten in die Albuminlösung gesättigt war. Der Versuch gelang vollkommen. Da die vom Wasserstoff aus dem Wasser verdrängte Luft noch Einfluss haben konnte, so machte ich folgenden Versuch, weil die Membran sich sehr langsam bildete und man dieselbe der geringen Menge Luft, welche das Wasserstoffgas begleitete, hätte zuschreiben können.

Eine grosse Woulf'sche Flasche hatte an einer ihrer Oeffnungen eine gebogene Röhre mit zwei Armen. Der eine war mit einem Hahn versehen, und gestattete den Eintritt des Wasserstoffs in die Reinigungsapparate und dann in das Albumin. Der zweite Arm war mit einem Kork verschlossen, und gestattete nach Bedürfniss das Entweichen des überschüssigen Wasserstoffs. Das Wasserstoffgas wurde nach der von Dumas angegebenen Methode gereinigt, und durch eine lange Schicht befeuchteter Bimssteinstückchen mit Wasserdampf gesättigt. Von hier ging es in die Auflösung, beim Austritt war es von der Luft durch eine Wasserschicht abgesperrt. Das Wasserstoffgas wurde erst dann zum Schäumen in die Albuminlösung geleitet nachdem alle Luft aus dem Apparate entfernt war. Der Versuch gelang auch unter diesen Verhältnissen.

Ich nahm weniger Vorsichtsmassregeln bei Anwendung von Kohlensäure, ich begnügte mich, sie mit Wasser zu waschen, welches Marmor suspendirt hielt, oder ich leitete sie über eine lange Schicht von trocknem doppeltkohlensauren Natron. Die Membranen bildeten sich vollkommen. Um die reichliche Bildung des Schaums zu verhindern, goss ich auf die Oberfläche des

Albumins eine dicke Lage Oel, und dennoch wurde das Albumin unlöslich.

Ich bezweifelte fast die Richtigkeit meiner ersten chemischen und mikroskopischen Beobachtungen, um nicht annehmen zu müssen, dass Bewegungen, Nässe, einfaches Durchleiten von Gasen in Albuminlösungen nicht nur physikalische und chemische Veränderungan hervorbringen, sondern dass sie sogar das Albumin in eine organisirte Form verwandeln könnten, die denen gewisser lebender Gewebe analog ist.

Und doch finde ich keine andre genügendere Erklärung.

Der folgende Versuch beseitigt noch einige Einwendungen.

Ich trocknete eine normale, mit Kochsalz gesättigte Albuminlösung in der trocknen Leere, die indessen nicht vollkommen luftleer war, um das zu starke Aufschäumen der Flüssigkeit zu verhindern. Zuletzt liess ich sie mehrere Tage in der vollkommenen und trocknen Leere. Die Austrocknung war vollständig; das Kochsalz war vollkommen krystallisirt. Diese Masse löste sich in Wasser vollständig und lieferte unter Einfluss eines Kohlensäurestroms eine voluminöse und sehr schöne Membran.

Die normale, mit mehreren Salzen gesättigte Albuminlösung wurde, der Luft überlassen, ausgetrocknet. Das Ganze löste sich wieder im Wasser. Es genügt sehr häufig, einen Theil dieser vollkommen hellen Auflösung durch einiges Rühren mit einem Glasstabe zu trüben um vollkommen organisirte Membranen darzustellen.

Um alle Einwendungen zu beseitigen, blieb mir noch übrig zu beweisen, dass das Albumin durch Schütteln im luftleeren Raume in festen Zustand übergehe und seine Natur verändre.

Ich brachte helle Auflösungen des normalen oder des normalen und mit Salzen gesättigten Albumins, die bisweilen mit Wasser verdünnt wurden, in Kolben oder in ausgezogenen Röhren unter die Luftpumpe.

Nachdem alle Luft entfernt war, liess ich die Auflösung einige Zeit kochen, indem die Leere längere Zeit erhalten wurde. Alsdann wurde der über der Lampe ausgezogene Theil verschlossen. Ich erhielt so mit der Albuminlösung einen sehr vollkommenen Wasserhammer. Die anfangs helle Flüssigkeit trübte sich nach einigen Stössen. Die Menge des gebildeten

Niederschlags stand im Verhältniss zu der Zahl der Stösse oder der dem Apparate gegebenen Bewegungen.

Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich, dass das Albumin durch einfaches Schütteln seiner Auflösung in den festen Zustand übergeht; wenn der fest gewordne Körper in den meisten Fällen die Form eines organisirten Gewebes angenommen hat, so wird je nach den verschiedenen Umständen diese Form einige Modificationen erleiden, entweder durch die Art und Weise des Schüttelns, oder durch die Natur des Gases und sogar durch die Beschaffenheit der Auflösung, durch ihre Dichte, ihren Gehalt an verschiedenen Salzen oder organischen Stoffen, durch den Sättigungsgrad der Flüssigkeit, welche neutral, alkalisch oder sauer sein kann, durch die Temperatur u. s. w.

Diese ersten Versuche müssen demnach nicht allein wiederholt, sondern unter verschiedenen Bedingungen abgeändert werden; das Ansehen der Membranen ändert sich, je nachdem sie in Flüssigkeiten sich erzeugen, die schon vorher durch Reagentien getrübt waren, oder in welchen man den Absatz körniger Niederschläge während ihrer Bildung bewirkt.

Gluge hat meine mikroskopischen Beobachtungen durch folgende vervollständigt.

„Das Studium der Veränderungen, welche die eiweissartigen Körper in ihrer Form unter dem Einfluss physischer und chemischer Agentien erleiden, wird allein uns in den Stand setzen, die Bedingungen der Umwandlungen dieser Substanzen in Gewebe zu bestimmen. Ich werde mich gegenwärtig begnügen, die mikroskopischen Beobachtungen über das fest gewordene Albumin und das nach dem Verfahren von Melsens dargestellte Fibrin mitzutheilen.

Das durch mechanische Einwirkungen fest gewordene Albumin des Eiweisses gleicht den falschen und selbst den serösen Membranen. Es hat die Gestalt von Membranen, welche mit Körnchen bedeckt sind, die von $^1/_2$ — 1 Millimeter Durchmesser zeigen, weiss, halbdurchsichtig, $^1/_4$ — $^1/_2$ Millimeter dick, und ziemlich elastisch sind.

Bei 300facher Vergrösserung unterscheidet man eine fein punctirte, amorphe Substanz, in welcher sich Fasern befinden, die bald isolirt, bald in Bündel vereinigt, cylindrisch oder abgeplattet, wellenförmig oder grad, den Zellgewebfasern ähn-

lich, am häufigsten leicht zu isoliren und elastisch sind. Ihr Durchmesser variirt von $^1/_{800}$ bis $^1/_{400}$ Millimeter; selten sieht man die Fasern analog cylindrischen Streifen, breit und sehr durchsichtig, welchen man häufig im Fibrin begegnet.

In der Mitte dieser fasrigen Bündel erkennt man körnige Massen, aus kleinen $^1/_{400}$ bis $^1/_{800}$ Millimeter starken Kügelchen bestehend, die einige Luftblasen einschliessen. Diese Kügelchen sind bisweilen sehr regelmässig gruppirt und bilden dann rundliche Massen.

Das fasrige Ansehen des fest gewordenen Albumins unterscheidet sich von dem desjenigen Albumins, welches in dünnen, undurchsichtigen, viel weniger elastischen Häutchen nach dem Verfahren von Ascherson (Mischung von Oel und Albumin) erhalten wird. Diese letzteren haben Falten, und nicht sehr entwickelte Fasern; sie bestehen meist aus sehr kleinen Körnern.

Die im coagulirten Albumin durch Einwirkung des Galvanismus erhaltenen, von Dutrochet beobachteten Fasern, unterscheiden sich gänzlich von den erwähnten Fasern. Diese sind nur mehr oder weniger breite, unregelmässige und gekörnte Bänder, welche aus unregelmässigen oder abgerundeten Molekülen gebildet werden. Dutrochet hielt sie für muskelartiger Natur, er kam aber später von seinem Irrthum zurück. Uebrigens bildet das so erhaltene coagulirte Albumin Flocken und nicht Membranen.

Ich erwähne nun noch einige Eigenthümlichkeiten mehrerer verschiedener, in den festen Zustand übergeführter Albuminpräparate.

Das fest gewordene Albumin, welches man durch Umschütteln in der Leere in einem Wasserhammer aus eiweissartigen Auflösungen erhält, bildet flockige Körner; man findet darunter Fasern, die amorphe oder feinkörnige Masse ist aber überwiegend. Der Durchmesser der kleinsten Körnchen variirt von $^1/_8$ bis $^1/_{25}$ Millimeter. Sie sind fast kugelrund, und sind aus kleinen ziemlich deutlichen, unregelmässigen oder rundlichen Molekülen gebildet, die zu einer amorphen Substanz vereinigt sind.

Die normale Auflösung des Albumins zeichnet sich durch ihre sehr durchsichtigen Membranen aus, die vollkommen den

Bündeln und Fasern des Zellgewebes ähnlich sind und wie dieses letztere kleine Kreise bilden.

Im normalen mit Kochsalz gesättigten Albumin finden sich weissgelbe, sehr weiche, nicht elastische Flocken; sie sind aus undurchsichtigen, amorphen Membranen gebildet, oder aus cylindrischen, isolirten oder in Bündel vereinigten Fasern zusammengesetzt; diese Fasern sind sehr fein, wellenförmig, und von $^1/_{600}$ Millim. Durchmesser.

Das normale, mit Kochsalz gesättigte und mit Wasser verdünnte Albumin, das aber durch ein Gemisch von Phosphorsäure und Essigsäure getrübt ist, bildet Membranen wie die zuerst erwähnten; nur bemerkt man darin sehr deutliche Anhäufungen eiweissartiger Kügelchen von $^1/_{100}$ bis $^1/_{25}$ Millimeter, welche an die Gestalt der Maulbeeren erinnern."

„Das nach dem Verfahren von Melsens erhaltene Fibrin ist dem, nach dem gewöhnlichen Verfahren erhaltenen, ganz ähnlich. Letzteres bildet cylindrische oder abgeplattete Faden, die zu einem häutigen Netz vereinigt, elastischer als das fest gewordene Albumin, und sehr weiss sind, und unterm Mikroskop bisweilen sehr veränderlich erscheinen. Bald unterscheidet man nur Körper, die ein unregelmässig gestreiftes Netz bilden und entfärbte Blutkügelchen einschliessen (diese finden sich stets in gewisser Menge, selbst in dem am besten bereiteten Fibrin); bald sind es spindelförmige Fasern oder wie bei dem vorigen vereinigte Streifen; bald findet man Fasern, welche an die Gestalt des Sehnengewebes erinnern, mit wellenförmigen Bündeln und der Struktur gewisser fasriger Geschwülste mit spindelförmigen Fasern.

Bei der Zersetzung wird das Fibrin wieder flüssig, und bildet eine schwärzlich-graue, schmutzige Flüssigkeit, in welcher sich eine beträchtliche Menge eiweissartiger und Fettkügelchen befinden; Salpetersäure erzeugt einen reichlichen Niederschlag, welcher von Essigsäure wieder gelöst wird. Die Kügelchen, welche durch die Zersetzung des Fibrins entstehen, gleichen denen des zersetzten Albumins.

Essigsäure schwellt das Fibrin an, verwandelt es in eine gallertartige glasige Substanz, und bringt dessen Fasern zum

Verschwinden, weil die Masse durchsichtig und dem Krystallin ähnlich wird. Durch Zusatz von Salpetersäure kommen die Fasern wieder zum Vorschein."

Ich habe Membranen oder festes Albumin aus verschiedenen Albumin enthaltenden thierischen und vegetabilischen Flüssigkeiten zu bilden versucht.

Es gelingt nicht mit dem Albumin des Blutes, mag dieses nun der freiwilligen Gerinnung überlassen, oder zur Abscheidung des Fibrins geschlagen worden sein.

Zufolge dieses Versuches könnte man mehrere durch die Wärme coagulirbare Körper annehmen und vielleicht sogar glauben, dass sich das Albumin im Eiweiss in demjenigen flüssigen Zustande befindet, welchen das Fibrin im Blute annimmt. Es ist bekannt, dass sich der Aether gegen das Serum und das Albumin des Eiweisses verschieden verhält. Wurtz hat niemals hinreichend reines Albumin aus dem Blutserum darstellen können.

Es ist sehr auffallend, dass das Albumin des Blutes negative Resultate giebt. Diese Versuche sind jedoch bemerkenswerth, denn wenn man annimmt, dass der Schaum, welcher sich durch Schütteln bildet, nothwendig bei diesem Phaenomen wirksam sei, so ist dies kein Einwand, denn das Serum schäumt eben so stark als das Eiweiss.

Der Versuch gelang nicht mit dem unreinen, mit Albumin verunreinigten, Vitellin, nämlich dem mit Wasser verdünnten Eigelb.

Das Gemisch der albuminartigen, durch die Wärme coagulirbaren Stoffe, welche sich bei der Fäulniss des Fibrins bilden, bleibt auch nach sehr langem Schütteln vollkommen durchsichtig.

Wenn es auch nicht gelingt, die Bildung der Membranen mit den eben angeführten Albumin enthaltenden Flüssigkeiten, wenigstens mit den mit verschiedenen Salzen gesättigten, zu bewirken, so werden sie doch reichlich durch Essigsäure u. s. w. gefällt.

Die mit Wasser verdünnte, filtrirte Samenflüssigkeit unter denselben Bedingungen geschüttelt, trübt sich nicht.

Vor dem Schluss werfe ich noch die Fragen auf, ob die Umwandlung des Albumins in einen unlöslichen organisirten

Körper von einem isomeren Zustande herrührt? oder ob sie die Folge einer Spaltung dieses Körpers in mehrere neue Stoffe ist?

Der Versuch allein wird diese Frage entscheiden.

Abgesehen von jeder Hypothese gebe ich dem neuen Körper einen Namen, welcher an die organisirte Struktur des Stoffes und an seine Haupteigenschaften erinnern soll; ich nenne ihn, *künstliches Zellgewebe.*

LXV.

Ueber Paralbumin, einen neuen Eiweiskörper.

Von

J. Scheerer.

Verh. d. phys. med. Gesellsch. zu Würzburg. Bd. 2. 114.

Bei dem vielen Material, was mir in Folge von operativer Behandlungsweise des Hydrops Ovarii durch Kiwisch zur Untersuchung übergeben wurde, fand sich in der Mehrzahl der Fälle der Inhalt der einzelnen Cysten ziemlich reich an Eiweiss, die quantitativen Verhältnisse boten aber, wie ich diess schon früher *) beobachtet hatte, sehr bedeutende Differenzen dar.

Ebenso fanden sich auch bei diesen Flüssigkeiten, gleich den früheren die auffallendsten Differenzen in dem physikalischen Character der einzelnen Flüssigkeiten in Bezug auf Consistenz, Farbe u. s. w.

Neben reinem Albumin von dem gewöhnlichen Verhalten fanden sich nicht selten grosse Mengen, oft sogar die Menge des Albumin bei weitem überwiegend, Stoffe vor, von denen ich bereits früher einige beschrieben, und elementar-analytisch untersucht habe, die sich in ihrem ganzen Verhalten gegen Reagentien, bei der Fällung mit Weingeist u. s. w. von dem normalen Albumin sehr differirend zeigten.

Ich will für jetzt nur eine derselben näher characterisiren, und erlaube mir, die übrigen späteren Mittheilungen vorzubehalten.

---

*) Scheerer's Chem. u. mikroskop. Untersuchungen zur Pathol. Heidelberg 1843.

Ich bemerke nur noch, dass ich dem Stoffe hauptsächlich deshalb einen Namen gegeben habe, um die Aufmerksamkeit späterer Untersucher um so sicherer auf denselben zu lenken, da ich mich überzeugt habe, dass auf diese Weise Beobachtungen und neue Untersuchungen viel eher hervorgerufen werden, als wenn das Kind namenlos in die Welt tritt.

Die ursprüngliche Flüssigkeit war schwach alkalisch, viscid, fadenziehend und stark schäumend.

Mit Wasser mischte sich dieselbe ziemlich leicht und machte nach einigem Stehen einen geringen Bodensatz.

Salpetersäure bewirkte darin eine reichliche, im Ueberschuss der Säure unlösliche Fällung.

Salzsäure in geringer Menge zugesetzt bewirkte keine Veränderung; in grösserer Menge eine schwache Trübung.

Essigsäure war ohne Einwirkung.

Ferracyankalium bewirkte in der mit Essigsäure oder Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit einen reichlichen Niederschlag.

Chromsäure, Quecksilberchlorid, basisch essigsaures Blei, Gallustinctur gaben sämmtlich starke Fällungen.

Beim *Kochen* der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit entstand eine leichte Trübung; wurde der kochenden Flüssigkeit vorsichtig Essigsäure zugesetzt, so trübte sich dieselbe stark, bildete geronnene Flocken, allein die Flüssigkeit wurde dabei nicht, wie es beim Eiweisse der Fall ist, klar und filtrirbar, sondern blieb trübe, und liess sich nicht filtriren.

Da mir ein solches Verhalten bei reinen Eiweisslösungen noch nie vorgekommen war, so glaubte ich es der Gegenwart eines anderen organischen Körpers, der durch Kochen unter Essigsäure-Zusatz nicht vollkommen abscheidbar sei, zuschreiben zu müssen, und suchte denselben durch Fällung mit Alkohol und Behandlung des Alkohol-Niederschlages mit Wasser von etwa beigemischtem Eiweiss zu trennen.

Der durch Alkohol erhaltene reichliche Niederschlag war flockigkörnig. Er wurde, nachdem er sich abgesetzt hatte, von dem darüber stehenden Alkohol durch Abgiessen des letzteren getrennt, und nochmals mit Alkohol übergossen. Nachdem er 2 Tage lang mit letzterem in Berührung gewesen war, wurde der Alkohol abfiltrirt, noch einigemal das auf dem Filter ver-

bleibende Coagulum mit Alkohol ausgewaschen, und sodann in destillirtem Wasser vertheilt. Bei einer Temperatur von etwa 35° C. löste sich das Coagulum binnen 2 Stunden fast vollständig *wieder in Wasser* auf.

Die so erhaltene reine wässrige Lösung *gab ganz die oben schon beschriebenen Reactionen.*

Die Löslichkeit in Wasser nach der Fällung mit Alkohol, das unvollständige Coaguliren beim Kochen unter Zusatz von etwas Essigsäure, was sich in gleicher Weise auch nach der Wiederlösung desselben in Wasser kund gab, sind zwei Eigenschaften, die diesen Körper von *dem gewöhnlichen Eiweiss deutlich unterscheiden.*

Ich habe endlich noch durch Kochen mit Kalilösung und Zusatz von etwas Bleioxyd-Kali den Gehalt dieses Stoffes an Schwefel nachgewiesen.

Während sich also der fragliche Körper durch obige zwei Eigenschaften vom gewöhnlichen Albumin, Albumin-Natron, Caseïn und Globulin wesentlich unterscheidet, von dem Caseïn ferner noch durch die Nichtfällbarkeit durch Essigsäure in der nicht erwärmten Flüssigkeit, reiht er sich doch insofern an dieselben an, als er alle übrigen Reactionen gerade so darbietet, wie das gewöhnliche Eiweiss aus Eiern, Serum, Exsudaten u. s. w.

In Bezug auf die Wiederlösung in Wasser nach der Fällung durch Alkohol, gleichwie in der klebrigen Beschaffenheit seiner wässrigen Lösung, in dem starken Schäumen derselben, kommt unser Paralbumin am meisten mit dem von Cl. Bernard im Pancreassafte beobachteten eiweissähnlichen Stoffe überein. Letzterer coagulirte aber nach Bernard's Angaben beim Erhitzen zu einer weissen festen Masse, wie Eiweiss.

Ich habe bis jetzt nicht dazu kommen können, die Elementar-Analyse mit dem Paralbumin vorzunehmen, und behalte mir vor, darüber später zu berichten.

(Hr. Virchow glaubt in Beziehung auf das Paralbumin, dass vielleicht dem Alkaligehalt der Flüssigkeiten doch noch eine grössere Bedeutung auf die Beschaffenheiten der Proteinstoffe zugeschrieben werden müsse. Er erinnert namentlich an die Arbeit von N. Lieberkühn über das coagulirte Eiweiss und an den eigenthümlichen, von Macintyre und Bence Jones im

Harn gefundenen Körper, der durch Salpetersäure in der Kälte coagulirt und in der Hitze wieder gelöst wird, um beim Abkühlen wieder nieder zu fallen.)

LXVI.

Einige Bemerkungen über den Inosit.

Von

J. Scheerer.

A. d. Verhandl. d. phys. med. Gesellsch. zu Würzburg. Bd. 2. 212.

Ich habe in der Sitzung vom 5. Januar 1850 über ein neues von mir in der Fleischflüssigkeit aufgefundenes Kohlehydrat, welchem ich den Namen Inosit beilegte, gesprochen*). Ich hatte diesen Körper dadurch erhalten, dass ich die Fleischflüssigkeit auf flüchtige Säuren untersuchte, zu diesem Zwecke die nach der Entfernung des coagulirten Eiweisses filtrirte Flüssigkeit mit Barytwasser fällte, eindampfte, nach Krystallisation des Kreatin, aus der Mutterlauge den Baryt durch Schwefelsäure entfernte, die abfiltrirte Flüssigkeit der Destillation unterwarf, und den Rückstand der Retorte mit Alkohol versetzte.

Es ist mir seitdem von einer sehr achtbaren Seite her die Erinnerung gemacht worden, dass der Inosit möglicherweise ein Zersetzungsproduct irgend eines anderen Stoffes unter Einwirkung der Schwefelsäure in der Siedehitze sein könnte. Obschon ich bei dieser ersten Darstellung des genannten Körpers durchaus keinen Ueberschuss von Schwefelsäure, sondern nur so viel, als zur Ausfällung des Baryt hinreichend war, angewendet hatte, so war mir doch diese Bemerkung Veranlassung zu einer Wiederholung meiner früheren Arbeit, und zwar in modificirter Weise.

Indem ich nämlich gerade wie früher verfuhr, fällte ich den Baryt nur soweit durch Schwefelsäure aus, dass der grösste Theil desselben entfernt wurde, eine geringe Menge desselben aber noch in der Flüssigkeit verblieb. Dadurch war die vom niedergefallenen schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit ab-

---

*) S. dies. Journ. 50. 32.

solut frei von Schwefelsäure, während die an den Baryt gebunden gewesenen Säuren grösstentheils in Freiheit gesetzt waren.

Diese wurden hierauf durch Schütteln mit Aether aus der Flüssigkeit, die schon vor dem Schwefelsäure-Zusatz möglichst eingeengt worden war, entfernt, und nachdem der Aether nichts mehr aufnahm, wurde Alkohol zugesetzt.

Wie früher, so krystallisirte auch diessmal der Inosit allmählich in ziemlich grossen Krystallen heraus, und zwar viel reiner, da jetzt kein schwefelsaures Kali mit anschoss.

Ich glaube dadurch den oben angedeuteten Zweifel über die Bildung dieses interessanten Körpers durch Einwirkung von kochender Schwefelsäure als beseitigt ansehen zu dürfen.

Es ist mir seitdem auch gelungen, eine Reaction ausfindig zu machen, mittelst deren dieser Stoff selbst in Mengung mit anderen z. B. Extractiv-Stoffen, die so häufig bei derartigen Untersuchungen als schmierige unkrystallisirbare Niederschläge, insbesondere durch Alkohol-Zusatz erhalten werden, noch erkannt werden kann.

Dampft man nämlich den Inosit, oder eine denselben enthaltende Mischung mit Salpetersäure auf dem Platinblech bis fast zur Trockne ein, übergiesst den Rückstand sodann mit Ammoniak und etwas Chlorcalcium, und verdunstet abermals vorsichtig zur Trockne, so zeigt sich auf dem Platinbleche eine *lebhaft rosenrothe* Färbung.

Andere Kohlehydrate, wie Milchzucker, Stärkemehl, Rohrzucker, Traubenzucker geben dieselbe durchaus nicht.

Diese Reaction ist eben so characteristisch als empfindlich. Ein halbes Milligramm Inosit giebt noch *eine sehr intensive* Färbung.

Verdunstet man den Inosit mit Salpetersäure langsam z. B. im Wasserbade, löst den Rückstand in Wasser, und lässt diese Lösung in einem verschlossenen Gläschen eine Zeit lang stehen, so schimmelt dieselbe, wird bräunlich und giebt hierauf beim Eindampfen, Zusatz von Ammoniak und Chlorcalcium die rosenrothe Färbung nicht mehr, sondern eine intensiv violettbraune. Bildung von Oxalsäure konnte ich bei der Zersetzung des Inosit mit Salpetersäure nicht bemerken.

Wendet man anstatt des Chlorcalciums das Chlorbaryum

an, so erhält man nur einen schwach fleischfarbigen Rückstand.

Leider ist mein Vorrath von Inosit so gering, dass ich nicht hoffen kann, die hierbei auftretenden Zersetzungsproducte für jetzt einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen.

LXVII.

Ueber die Verbindung der arsenigen Säure mit Albumin.

Von

Thornt. J. Herapath.

(Phil. Magaz. IV. Ser. Nov. 1851. 345.)

Ueber die Natur der Verbindung der arsenigen Säure mit Albumin herrschen verschiedene Ansichten. Nach Liebig verbinden sich diese beiden Körper in atomistischen Verhältnissen und zerstören dadurch bei Arsenikvergiftungen die Vitalität der Organe. Sheridan Muspratt, welcher derselben Ansicht zu sein scheint, veröffentlichte vor Kurzem einige Resultate, welche diese Hypothese festzustellen scheinen. Andere Chemiker hingegen behaupten, dass die Annahme Liebig's unrichtig sei, dass die arsenige Säure niemals eine wirkliche chemische Verbindung mit dem Albumin eingehe, und aus ihren Lösungen von letzterem Körper nur durch eine Art mechanischer Wirkung abgeschieden werde, vielleicht auf dieselbe Weise, wie Jod und einige Pflanzenbasen aus ihren Lösungen von Thierkohle absorbirt und entfernt werden. Zum Beweise führen sie die Versuche Edward's an, nach welchem die ganze arsenige Säure leicht aus dieser Verbindung mit kochendem Wasser ausgezogen wird, wenn man die Vorsicht gebraucht, durch Reiben in einem Mörser das mechanische Netzwerk der Coagulation gänzlich zu zerstören.

Vor Kurzem veranlasst, diese in toxikologischer Hinsicht wichtigen Fragen wo möglich zu entscheiden, stellte ich folgende Versuche an.

Versuch I. 499 Gran Eiweiss wurden durch anhaltendes

Reiben mit 3,0 Gran arseniger Säure innig gemischt, letztere war vorher in der zur Lösung gerade hinreichenden Menge Wasser gelöst. Die Mischung wurde in der Wärme coagulirt und sorgfältig im Wasserbade zur Trockne verdampft. Der so erhaltene gelbliche Rückstand wurde fein gerieben, und wiederholt einige Stunden hindurch mit kochendem Wasser digerirt; nach jeder Digestion wurde die Verbindung zerrieben und so in den Zustand der feinsten Vertheilung überführt. Die Waschflüssigkeiten nach dem Verfahren von Reinsch behandelt, enthielten reichliche Mengen von arseniger Säure.

Der unlösliche, zwölf bis funfzehn Stunden lang mit Wasser digerirte Rückstand wurde zerrieben und gewogen. Er betrug ohngefähr 29 Gran*). Durch Kochen mit starker Chlorwasserstoffsäure wurde er mit der den Proteinsubstanzen characterischen Färbung aufgelöst. Diese Auflösung nach den gewöhnlichen Verfahren geprüft liess nur sehr geringe Spuren von Arsenik erkennen, die unzureichend waren, nach seiner Oxydation ein Sublimat von arseniger Säure zu geben.

Versuch II. In Bezug auf obige Autoritäten werden 61,07 Grm. Albumin sich mit 0,386 Grm. arseniger Säure = 0,632 p. C. verbinden. Wenn diese Angabe richtig ist, so schloss ich, dass, wenn ich beide Substanzen in solchem Verhältniss mischte, dass nicht so viel arsenige Säure und also ein Ueberschuss von Albumin vorhanden wäre, beim Eindampfen dieses Gemisches zur Trockne und nachheriger Digestion mit kochendem Wasser, keine Spur arseniger Säure ausgezogen werden könnte. 438,5 Gran Eiweiss wurden demnach mit einer wässrigen Lösung von 9,25 Gran arseniger Säure gemischt, und zur Trockne verdampft. Der so erhaltene, leicht zerreibliche Rückstand wurde wie im vorigen Versuch behandelt. Die Waschflüssigkeiten nach dem Reinsch'schen Verfahren geprüft, zeigten reichliche Mengen von Arsenik. Der unlösliche Rückstand indessen nach der gewöhnlichen Weise mit Schwefelsäure in der Wärme zersetzt, gab im Marsh'schen Apparate sehr schwache Flecken von metallischem Arsenik.

---

*) Diess ist jedoch nicht die ganze Menge des angewandten Eiweisses; ein Theil davon ist ohne Zweifel durch das lange Auswaschen verloren gegangen.

Versuch III, IV und V. Dieselben Versuche wurden mit verschiedenen Verhältnissen von arseniger Säure und Albumin wiederholt und ähnliche Resultate erhalten.

Versuch VI. Versuch II wurde mit denselben Mengen von arseniger Säure und Albumin wiederholt. Anstatt aber die Mischung zur Trockne zu verdampfen, wurde sie nur zum Kochen erhitzt und filtrirt, um das gebildete Coagulum zu trennen. Dieses letztere wurde in zwei Hälften getheilt; die eine Hälfte lieferte eben so wie die vom Coagulum abfiltrirte Flüssigkeit nach dem Reinsch'schen Verfahren beträchtliche Mengen Arsenik, welche auf Kupfer glänzend stahlgraue Flecken bildeten. Die andere Hälfte wurde einige Zeit lang mit der zwölffachen Menge reinen Quarzsandes gerieben, alsdann mit Wasser gekocht, und wie in den vorhergehenden Versuchen verfahren. Durch das Verfahren von Reinsch konnten nur äusserst geringe Spuren von Arsenik entdeckt werden.

Versuch VII. 483 Gran Eiweiss wurden mit 3 Gran gelöster arseniger Säure gemischt. Die Mischung wurde in der Hitze coagulirt und wie vorher behandelt. Die sorgfältig gesammelten und zur Trockne verdampften Waschflüssigkeiten hinterliessen einen gelblichen Rückstand, welcher in kochendem Wasser wiederum gelöst wurde. Diese Auflösung wurde filtrirt, um das Eiweiss, was durch die Poren des Mousselinfilters gegangen war, zu entfernen, dann mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und einige Zeit mit Schwefelwasserstoff behandelt, so dass die Flüssigkeit stark darnach roch. Die Flüssigkeit wurde zur Austreibung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs zum Sieden erhitzt, und das ausgeschiedene Schwefelarsen abfiltrirt. Dieses bei 100° C. getrocknet wog 3,63 Gran = 2,921 Gran AsO_3.

Versuch VIII. Dieser wurde in der Absicht unternommen um zu erfahren, ob die Behauptung richtig sei, dass die arsenige Säure durch Zumischung von Eiweiss ihre giftigen Eigenschaften verliere.

1624 Gran Eiweiss, aus drei Eiern erhalten, wurden mit Wasser und 6,5 Gran gelöster arseniger Säure gemischt. Die Mischung wurde zur Trockne verdampft, der fein gepulverte Rückstand wurde einer Katze mit dem Futter gegeben. Diese nahm nur ohngefähr den vierten oder fünften Theil; bald darauf

wurde sie unruhig, wiederholte Erbrechungen folgten und es zeigten sich alle Symptome einer Arsenikvergiftung. Sie starb erst nach zwei Tagen. Eine Section konnte ich aus Mangel an Zeit nicht anstellen.

Aus den erhaltenen Resultaten wird Jeder selbst den Schluss ziehen können.

LXVIII.

Untersuchungen über die Skapolithe.

Von

R. Hermann.

Es ist schon längst bekannt, dass die Skapolithe eine verschiedene stöchiometrische Constitution besitzen. Rammelsberg sah sich daher bereits veranlasst, für dieselben drei verschiedene Formeln aufzustellen, nämlich:

Mejonit $= \dot{R}_3\ddot{S}i + 2\ddot{A}l\ddot{S}i$ mit der Sauerstoffproportion $= 1:2:3.$

Skapolith $= \dot{R}_3\ddot{S}i_2 + 2\ddot{A}l\ddot{S}i$ „ „ „ $= 1:2:4.$

Wernerit $= \dot{R}_2\ddot{S}i + 3\ddot{A}l\ddot{S}i$ „ „ „ $= 1:3:4.$

Hierzu liesse sich aber bemerken, dass diese Formeln noch lange nicht die Mischung aller Skapolithe repräsentiren. Es giebt ausserdem noch Skapolithe mit den Sauerstoff-Proportionen:

1 : 2 : 4,5.
1 : 2,5 : 5.
1 : 2,6 : 5,3.
1 : 2 : 6.
1 : 3 : 6.

Noch grösser wird diese Reihe, wenn man noch einige andere Mineralien von der Form der Skapolithe dieser Familie zuzählt, nämlich: Gehlenit, Humboldtilith, Sarkolith, Atheriastit und Edingtonit.

Um also einen Ueberblick der heteromeren Constitution aller Skapolithe zu erlangen, hätten wir zuerst die Form der zuletzt genannten Mineralien mit den Skapolithen im engeren Sinne zu vergleichen. Diesen Untersuchungen werde ich einige neue Analysen von Skapolithen beifügen und zuletzt versuchen, eine neue

Eintheilung der erweiterten Familie der Skapolithe nach *heteromeren Principien* aufzustellen.

I. Krystallisirte Skapolithe.

Beistehende Fig. 1 und 2 stellen zwei Combinationen des von Herrn v. Kokscharoff beschriebenen Skapoliths aus der Slüdänka in Daurien dar.

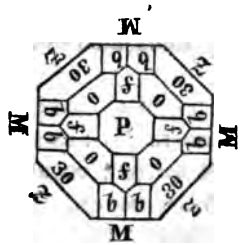


Fig. 1 b.

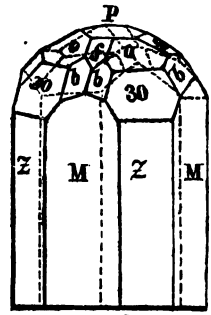


Fig. 1 a.

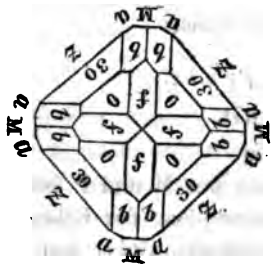


Fig. 2 b.

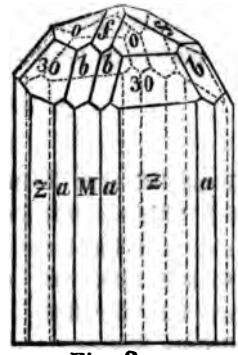


Fig. 2 a.

Krystall-System 2- und 1-achsig mit häufig vorkommender hemiëdrischer Ausbildung des *Dioktaëders* b.

1) *Quadratoktaëder* o = (a : a : c).

Gewöhnlich nimmt man für dieses Oktaëder einen Mittelkanten-Winkel von 63° 48′ und einen Endkanten-Winkel von 136° 7′ an. Nach diesen Winkeln berechnet sich die Länge der Hauptachse c zu 0,4401. Doch sind diese Winkel bei den verschiedenen Skapolithen nicht unbedeutenden Schwankungen un-

terworfen, die nach Breithaupt für den Mittelkantenwinkel zwischen 63° 30′ und 65° betragen.

2) Spitzeres Quadratoktaëder 3 o = (a : a : 3 c).

Dieses Oktaëder wurde zuerst von Herrn v. Kokscharoff am Skapolithe der Slüdänka aufgefunden. Mittelkanten-Winkel = 123° 39′; Endkanten-Winkel = 102° 52′.

3) Stumpferes Quadratoktaëder zweiter Ordnung f = (a : ∞ a : c).

Mittelkanten-Winkel = 47° 31′; Endkanten-Winkel = 146° 53′.

4) Dioktaëder b = (a : ½ a : c).

5) Erstes quadratisches Prisma z = (a : a : ∞ c).

6) Zweites quadratisches Prisma M = (a : ∞ a : ∞ c).

7) Achtseitiges Prisma a = (a : 3 a : ∞ c).

Mit den Winkeln: 126° 52′ und 143° 8′.

8) Basis P.

Die Skapolithe sind spaltbar nach z und M. Spuren von Spaltbarkeit zeigen sich auch in der Richtung der Basis P.

Ausser den Skapolithen im engeren Sinne haben die Skapolith-Form auch noch folgende Mineralien:

A. Wasserfreie.

1. Gehlenit.

Krystall-System 2- und 1-achsig.

Von Flächen kommen gewöhnlich nur M und P vor. Doch zeigt sich manchmal auch o als Abstumpfung der Ecken.

Nach Brooke hat o einen Mittelkantenwinkel von 65° 50′. Spaltbar nach der Basis, unvollkommen, doch deutlich; nach dem Prisma Spuren.

Nach Rammelsberg's Untersuchung hat der Gehlenit vom Monzoniberge das Sauerstoff-Verhältniss von 1:0,88:1,21, welches = 1 : 1 : 1,33 angenommen, die Formel: $\dot{R}_3\ddot{S}i + \ddot{\ddot{R}}\ddot{S}i$ giebt.

2. Humboldtilith (Melilith, Sommervillit).

Krystall-System 2- und 1-achsig, mit zuweilen vorkommender hemiëdrischer Ausbildung des Quadratoktaëders o.

Von Flächen wurden folgende bei diesem Mineral beobachtet:

o = 66° 24′ (Fonseca).

f = 48° 5′ (Monticelli); 45° 22′ (Brooke); 45° 30′ (Descloizeaux).

Ausserdem giebt Brooke noch ein Oktaëder mit dem Mittelkantenwinkel von 83° 7′ an. Als Quadratoktaëder zweiter Ordnung betrachtet, würde sich die Länge seiner Hauptachse c zu 0,8863 berechnen. Dieses Oktaëder entspräche demnach der Formel: (a : ∞ a : 2 c) und könnte mit 2 f bezeichnet werden. Ausser diesen Oktaëdern finden sich am Humboldtilithe noch die beiden quadratischen Prismen, das achtseitige Prisma und die Basis.

Spaltbar nach der Basis und Spuren nach den Prismen.

Nach den Analysen von v. Kobell und Damour gab der Humboldtilith, bei der Annahme, dass das Eisen im Zustande von Oxyd im Mineral enthalten war, folgende Sauerstoff-Proportionen.

			Ṙ	R̈	S̈i
Humboldtilith	vom Vesuv,	nach v. Kobell	1	0,48	1,74
„	Monte Somma	„ Damour	1	0,51	1,69
Melilith, gelb,	Capo di Bove	„ „	1	0,48	1,67
„ braun,	„	„ „	1	0,56	1,59

3. Sarkolith.

Krystall-System 2- und 1-achsig.

Die Krystalle des Sarkoliths haben grosse Aehnlichkeit mit dem Mittelkrystall aus Würfel und Oktaëder, weshalb der Sarkolith auch häufig mit *Analcim* verwechselt wurde.

Nach Brooke hat das Quadratoktaëder des Sarkoliths einen Mittelkantenwinkel von 102° 54′. Betrachtet man dasselbe als ein Oktaëder 1ster Ordnung, so ist die Länge seiner Hauptachse = 0,8872. Es entspräche also der Formel (a : a : 2 c) und könnte mit 2 O bezeichnet werden.

Die Krystalle des Sarkoliths beständen also aus der Combination M, P und 2 O.

Nach Scacchi hat der Sarkolith vom Vesuv die Sauerstoff-Proportion von 1 : 1,14 : 2,19.

B. Wasserhaltige Skapolithe.

Eine Erscheinung, für die sich immer mehr Beispiele sammeln, ist die, dass es Mineralien giebt, die bei sonst gleicher

stöchiometrischer Constitution wasserfrei, oder wasserhaltig sein können, ohne dass diese Verschiedenheit einen Einfluss auf ihre Form ausübt. Ich erinnere in dieser Beziehung nur an folgende Beispiele:

Mikrolith $= \dot{R}(\ddot{T}a?)$ und Hydrochlor $= \dot{R}\ddot{N}b + \dot{H}$.

Zirkon $= \dot{Z}r_2\ddot{S}i$ und Malakon $= 2\,\dot{Z}r\ddot{S}i + \dot{H}$.

Chrysolith $= \dot{R}_2\ddot{S}i$ und Villarsit $= 2\dot{R}_2\ddot{S}i + \dot{H}$.

Lepolith $= \dot{R}\ddot{S}i + \ddot{\ddot{R}}\ddot{S}i$ und Lindsayit $= \dot{R}\ddot{S}i + \ddot{\ddot{R}}\ddot{S}i + \dot{H}$.

Leucit $= \dot{R}\ddot{S}i + \ddot{\ddot{R}}\ddot{S}i_3$ und Analcim $= \dot{R}\ddot{S}i + \ddot{\ddot{R}}\ddot{S}i_3 + 2\dot{H}$.

Nosean $= \dot{N}a\ddot{\ddot{S}} + 3(\dot{R}\ddot{S}i + \ddot{\ddot{R}}\ddot{\ddot{S}})$ und Ittnerit $= \dot{N}a\ddot{\ddot{S}} + 3(\dot{R}\ddot{S}i + \ddot{\ddot{R}}\ddot{S}i) + 9\dot{H}$.

Cordierit, Chlorophyllit, Fahlunit etc.

Allanit, Uralorthit, Orthit etc.

Die Mehrzahl der Mineralogen hält zwar einen Theil dieser Hydrate für Pseudomorphosen nach den ursprünglich wasserfreien Verbindungen. Aber selbst unter den entschiedensten Anhängern dieser Lehre dürfte es Niemanden geben, der geneigt sein würde, z. B. den Analcim für eine Pseudomorphose nach Leucit zu halten. Hieraus folgt, dass, unter gewissen Bedingungen, wasserhaltige und wasserfreie Verbindungen schon im Momente ihrer Entstehung gleiche Form annehmen können. Es scheint, dass es hierbei vor Allem auf die Rolle ankommt, welche das Wasser in der Verbindung spielt. Ist das Wasser in der Verbindung im indifferenten Zustande enthalten, so scheinen die Körper häufig dieselbe Form anzunehmen, die der entsprechenden wasserfreien Verbindung zukommt. Vertritt dagegen das Wasser einen Theil der Basen oder der Säuren, so tritt dadurch eine Aenderung der stöchiometrischen Constitution der Grundmischung ein, die gewöhnlich auch mit einer Abänderung der Form verbunden ist. Ein merkwürdiges Beispiel bietet in letzterer Beziehung der Serpentin dar. Diese Verbindung tritt in 3 verschiedenen Formen auf, nämlich dicht und krystallisirt in den Formen des Chrysoliths und des Augits.

Die Zusammensetzung des Serpentins entspricht aber der Formel $\dot{R}_3\ddot{S}i_2 + 2\dot{H}$.

Bei dieser Stellung der Atome dürfte die Verbindung amorph sein.

Wenn aber 1 Atom Wasser 1 Atom $\dot{R}$ vertritt, so entsteht die Verbindung: $(\dot{R}_3\dot{H})\ddot{S}i_2 + \dot{H} = 2(\dot{R}_2)\ddot{S}i + \dot{H}$. Man sieht, dass diese Formel die des Villarsits ist, eines Minerals, welches die Form des Chrysoliths hat.

Man könnte daher annehmen, dass in den Serpentin-Krystallen von der Form des Chrysoliths ein Atom Wasser 1 Atom Magnesia vertritt.

Wenn dagegen das Wasser Kieselsäure ersetzt, in dem Verhältnisse von 2 Atom Wasser für 1 Atom Kieselsäure, so ändert sich obige Formel in:

$$\dot{R}_3(\ddot{S}i_2\dot{H}_2) = 3\dot{R}(\ddot{S}i) \text{ um,}$$

also in eine Formel, die der Mischung des Augits entspricht. In den von G. Rose aufgefundenen Serpentin-Krystallen von der Form des Augits dürfte also das Wasser Kieselsäure vertreten.

Doch kehren wir zu den wasserhaltigen Mineralien von der Form der Skapolithe zurück. Zu denselben würden Atheriastit und Edingtonit gehören.

1. Atheriastit.

Unter diesem Namen hat Weibye ein Mineral von der Näs-Grube bei Arendal beschrieben, das daselbst in Begleitung von Melanit und Keilhauit in einem granitischen Gestein vorkommt.

Krystall-System 2- und 1-achsig.

Die Krystalle sind kurz und dick, mit abgerundeten Ecken und Kanten.

Sie bestehen aus dem ersten und zweiten quadratischen Prisma z und M und einem Quadratoktaëder mit Endkantenwinkeln von ungefähr 135°. Dieses Oktaëder wäre also das Hauptoktaëder O.

Ausgezeichnet spaltbar nach M.

Undurchsichtig. Grün.

Nach Berlin bestand das Mineral aus:

		Sauerstoff.		Proportion.
Kieselsäure	38,00	19,72		2,47
Thonerde	24,10	11,25		1,49
Eisenoxydul	4,82	1,06		
Kalk	22,64	6,46	8,68	1
Magnesia	2,80	1,01		
Manganoxydul	0,78	0,15		
Wasser	6,95	6,17		0,71
	100,09			

Die Sauerstoff-Proportion der wasserfreien Verbindung nähert sich sehr der des Sarkoliths. Da dieses Mineral aus gleichen Atomen Humboldtilith und Mejonit besteht und seine Mischung durch die heteromere Formel (a + b) ausgedrückt werden kann, so würde der Atheriastit die Formel (a + b) + 8Ḣ erhalten.

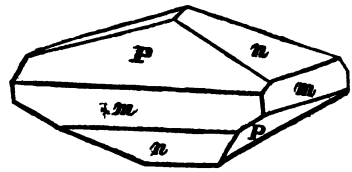
2. Edingtonit.

Der Edingtonit hat sich bisher nur in dem Mandelstein der Kilpatrik-Hügel bei Dumbarton in Schottland gefunden. Er wird begleitet von Comptonit, Harmotom und Kalkspath.

Die Krystalle sind klein und haben einen pyramidalen Habitus.

Krystallsystem 2- und 1-achsig mit hemiëdrischer Ausbildung der Oktaëder Fig. 3.

Nach Haidinger beträgt die Neigung von P : m = 133°44′
„ „ n : m = 115°26′
„ „ m : m = 90°.



Hieraus folgen die Winkel d. Mittelkanten von P = 87°8′
von n = 50°52′.

Betrachtet man diese Quadratoktaëder als Oktaëder erster Ordnung, so erhält man als Länge der Hauptachse c
für P = 0,6720,
für n = 0,3361.

Da sich nun 0,3361 : 0,4401 sehr nahe wie $^3/_4$: 1 und 0,4401 : 0,6720 sehr nahe wie 1 : $1^1/_2$ verhalten, so folgt, dass der Edingtonit zum Krystallsystem des Skapoliths gehöre. Man kann daher n mit $^3/_4$o und P mit $1^1/_2$o bezeichnen. Es wäre dann $^3/_4$o = (a : a : $^3/_4$c) und
$1^1/_2$o = (a : a : $1^1/_2$c).

Wie der Shapolith hat der Edingtonit ausgezeichnete prismatische Spaltbarkeit.

Nach Turner enthält der Edingtonit:

Kieselsäure	35,09
Thonerde	27,69
Kalkerde	12,68
Wasser	13,32
	88,78

Turner bemerkt, dass das Fehlende aus Alkali bestand. Nimmt man an, dass es Natron war, so würde der Edingtonit bestehen aus:

		Sauerstoff.		Proportion.
Kieselsäure	35,09	18,21		2,80
Thonerde	27,69	12,98		2,0
Kalkerde	12,68	3,63	6,49	1
Natron	11,22	2,86		
Wasser	13,32	11,82		1,82
	100,00			

Diese Proportion ist offenbar = 1 : 2 : 3 : 2. Der Edingtonit wäre also Mejonit mit 12 Atom Wasser, nach der Formel: $3\dot{R}_2\ddot{S}i + 2\ddot{\dot{R}}_2\ddot{S}i_2 + 12\dot{H}$.

II. Dichte Skapolithe.

Zur Familie der Skapolithe gehören ihren Sauerstoff-Proportionen zu Folge, auch noch einige dichte Mineralien, nämlich Saussurit und Glaukolith.

1. Saussurit.

Der Saussurit bildet mit Augit und Hornblende ein eigenthümliches Gestein, das unter dem Namen des Euphotids oder Gabbros bekannt ist.

Der Saussurit ist stets dicht. Die angebliche Spaltbarkeit nach einem Prisma von 124° kommt offenbar nicht dem Saussurite, sondern der so häufig mit ihm verwachsenen Hornblende zu. Ebenso ist der *Jade oriental* nach Damour's Untersuchung dichter *Grammatit*.

Der Saussurit bildet körnige und zwar meist feinkörnige Aggregate mit sehr fest verwachsenen Individuen. Bruch uneben und splittrig. Sehr zähe und schwer zersprengbar. Graulich weiss, grünlich grau und aschgrau. Wenig glänzend bis matt. An den Kanten durchscheinend. Härte 5,5.

Das spec. Gewicht des Saussurits vom Genfersee wird, offenbar zu hoch, zu 3,2—3,4 angegeben. Der Saussurit vom Mont Genévre dagegen hat nach Boulanger nur ein spec. Gew. von 2,65.

Was die Stellung des Saussurits im Systeme anbelangt, so wird er von den meisten Mineralogen für eine Varietät von Labrador gehalten. Nur Besuard meinte, dass der Saussurit, wegen seiner Sauerstoff-Proportion von 1 : 2 : 3, dichter Zoisit

wäre. Dagegen liesse sich aber bemerken, dass die Epidote keine so grosse Proportion von Alkalien enthalten, wie der Saussurit und dass es auch noch ein anderes Mineral mit dem oben erwähnten Sauerstoff-Verhältnisse giebt, nämlich den Mejonit.

Die sicherste Auskunft über die Natur des Saussurits kann die Heteromerie geben, weil seine Mischung Schwankungen unterworfen ist, die die Zusammensetzung seiner primitiven heteromeren Molecüle erkennen lassen.

Die verschiedenen Analysen des Saussurits gaben nämlich folgende Resultate:

a) Genfersee, Saussure.					b) Genfersee, Klaproth.			
Kieselsäure	44,0	22,83	4,14		49,00	25,43	4,33	
Thonerde	30,0	14,00	2,55		24,00	11,21	13,16	2,24
Eisenoxyd					6,50	1,95		
Eisenoxydul	12,50	2,77						
Manganoxydul	0,05	0,01						
Talkerde					3,75	1,47		
Kalkerde	4,00	1,14	5,49	1	10,50	3,00	5,85	1
Kali	0;25	0,04						
Natron	6,00	1,53			5,50	1,40		
	96,80				99,25			

c) Mont Genèvre, Boulanger.					d) Orezza-Thal, Corsica, Boulanger.			
Kieselsäure	44,6	23,14	3,15		43,6	22,62	3,13	
Thonerde	30,4	14,19	1,93		32,0	14,94	2,07	
Talkerde	2,5	0,99			2,4	0,95		
Kalkerde	15,5	4,43	7,34	1	21,0	6,00	7,22	1
Natron	7,5	1,92			1,6	0,27		
	100,5				100,6			

Die Sauerstoff-Proportionen der Saussurite waren demnach:

	Ṙ	R̈	S̈i
c =	1	1,93	3,15
d =	1	2,07	3,13
b =	1	2,24	4,33
a =	1	2,55	4,14

Aus diesen Proportionen ergiebt sich, dass die Saussurite keine Art von Feldspath sein können, weil sich die Schwankungen der Sauerstoff-Proportionen der Feldspathe zwischen den Zahlen 1 : 3 : 4 und 1 : 3 : 12 bewegen.

Die Saussurite können auch keine Epidote sein, weil die Mischung der Epidote zwischen den Sauerstoff-Proportionen 1 : 2 : 3 und 1 : 1 : 2 schwankt.

Dagegen müssen die Saussurite den Skapolithen beigezählt werden, weil die Proportion 1 : 2 : 3 mit der des Mejonits

und die Proportionen 1 : 2,24 : 4,33 und 1 : 2,55 : 4,15 mit denen des Nuttaliths übereinstimmen.

Der Saussurit vom Genfersee wäre demnach dichter Nuttalith; der Saussurit vom Mont Genèvre und aus dem Orezza-Thal dagegen dichter Mejonit.

2. Glaukolith.

Der Glaukolith hat in vielen Beziehungen grosse Aehnlichkeit mit dem Saussurite. Wie dieses Mineral ist der Glaukolith dicht, mit grosser Neigung zu körniger Absonderung. Die Körner sind gewöhnlich fest verwachsen, wodurch das Gestein sehr zähe und schwer zersprengbar wird. Doch findet man auch Stücke, wo die körnige Absonderung so ausgebildet ist, dass die Körner leicht getrennt werden können. An solchen Körnern findet man denn auch Spuren von krystallinischer Bildung und Spaltbarkeit.

Farbe lavendelblau. Härte 5,5. Spec. Gew. 2,65—2,72. An den Kanten durchscheinend.

Der Glaukolith findet sich in Blöcken und Geröllen in der Slüdänka. Er ist gewöhnlich verwachsen mit weissem Glimmer, nicht selten auch mit Stroganowit.

Nach Bergemann und Giwartowsky besteht der Glaukolith aus:

	a) Bergemann.				b) Giwartowsky.		
Kieselsäure	50,58	26,26		4,74	50,49	26,21	4,88
Thonerde	27,60	12,89		2,31	28,42	13,12	2,42
Eisenoxydul	0,10	0,02			0,39		
Manganoxydul	0,86	0,19			0,59		
Talkerde	3,73	1,47	5,53	1	2,67	5,41	1
Kalkerde	10,26	2,91			11,31		
Kali	1,26	0,20			1,00		
Natron	2,96	0,74			3,10		
Glühverlust	1,73				1,78		
	99,08				99,45		

Die Sauerstoff-Proportionen 1 : 2,31 : 4,74 und 1 : 2,42 : 4,88 kommen denen des Saussurits vom Genfersee nahe. Der Glaukolith wäre demnach eine Varietät von Saussurit, die sich besonders durch ihre schöne blaue Farbe auszeichnet. Uebrigens ist die blaue Färbung nicht ganz ungewöhnlich bei den Skapolithen. Auf der Insel Laurita Kari bei Åbo sind früher blaue Skapolithe in grossen Krystallen vorgekommen, deren Farben-Nüance ganz ähnlich der des Glaukoliths ist.

III. Neue Untersuchungen von Skapolithen.

Nachstehende Untersuchungen hatten besonders den Zweck, die Stellung auszumitteln, die der Stroganowit in der Familie der Skapolithe einnimmt.

Da dieses Mineral 6,4 p. C. Kohlensäure enthielt, so war vor Allem die Frage zu beantworten, welche Rolle spielt diese Kohlensäure. Vertritt dieselbe Kieselsäure, oder ist der Stroganowit, ähnlich wie der Cancrinit, als eine Verbindung eines Silicates mit kohlensaurem Kalke zu betrachten? Im Verlaufe dieser Untersuchungen fand es sich, dass der Stroganowit nicht allein Kohlensäure enthalte. Alle Skapolithe, die in dieser Beziehung geprüft wurden, gaben einen mehr oder minder beträchtlichen Gehalt an Kohlensäure zu erkennen. Der graue Nuttalith von Diana enthielt 4,06; der rothe Skapolith von Bolton 2,94; der Eckebergit von Hesselkulla 3,0; der weisse Skapolith von Gulsjö 1,50 und der weisse Skapolith von Bolton 2,50 p. C. Kohlensäure.

Es versteht sich von selbst, dass bei diesen Versuchen sorgfältig darauf Rücksicht genommen wurde, dass die Proben frisch waren und dass ihnen kein kohlensaurer Kalk mechanisch beigemischt war. Deshalb wurden sie vor der Untersuchung im zerkleinerten Zustande ausgesucht und hierauf mit verdünnter kalter Salzsäure übergossen und damit längere Zeit in Berührung gelassen. Hierdurch musste aller mechanisch beigemengter kohlensaurer Kalk ausgezogen werden.

Was die Bestimmung der Kohlensäure anbelangt, so habe ich dazu zwei Methoden gewählt. Solche Skapolithe, die wie der Mejonit und Stroganowit von concentrirter kochender Salzsäure vollständig zerlegt werden konnten, wurden im pneumatischen Apparate mit Salzsäure gekocht und die dabei frei werdende Kohlensäure über Quecksilber aufgefangen und gemessen. Solche Skapolithe hingegen, die wie der Nuttalith, Eckebergit und Wernerit von Salzsäure nur wenig angegriffen wurden, schmolz man, im zuvor entwässerten Zustande, mit Boraxglas zusammen und berechnete den dabei stattfindenden Gewichtsverlust als Kohlensäure. Es stellte sich bei diesen Untersuchungen ganz entschieden heraus, dass diese Kohlensäure Kieselsäure vertrete. Und so werden denn diese neuen Beobachtungen zu gleicher

Zeit die beste Antwort auf die Angriffe sein, die meine früheren Angaben eines mehr oder weniger beträchtlichen Kohlensäure-Gehaltes des Cerits, der Epidote, Vesuviane und Turmaline erleiden mussten. Denn wenn es nachgewiesen ist, dass in einem Falle Kohlensäure Kieselsäure vertreten könne, so lässt sich nicht einsehen, warum diess nicht auch in anderen analogen Fällen stattfinden sollte.

1. Stroganowit.

Der Stroganowit, den ich zu der bereits in diesem Journale, Bd. XXXIV. pag, 177 mitgetheilten Analyse verwandte, bestand aus einem Bruchstücke eines grösseren Krystalls, der sich in Begleitung von Glaukolith etc. in dem Bette des Flüsschens Slüdänka in Daurien vorgefunden hatte.

Von Krystallflächen waren an diesem Bruchstücke nur die der beiden quadratischen Prismen zu bemerken.

Bruch stellenweis dicht und glasartig. An anderen Stellen dagegen ausgezeichnet späthig. Spaltbar, besonders deutlich nach zwei Richtungen, die sich unter 90° schneiden; weniger deutlich nach zwei andern Richtungen, die mit den ersteren einen Winkel von 135° bilden.

Diese Spaltungs-Richtungen entsprechen demnach der Lage der Flächen der beiden Prismen M und z.

Ausserdem ist der Stroganowit stark durchscheinend; stellenweis durchsichtig. Farbe lichtölgrün in's Gelbliche und Grüne. Glasglanz, in den Fettglanz geneigt. Härte 5,5. Spec. Gew. 2,79.

Das Pulver des Stroganowits wird von concentrirter Salzsäure vollständig zerlegt. Hierdurch lässt er sich gut von den anderen Skapolithen unterscheiden, da er diese Eigenschaft nur mit dem Mejonit gemein hat.

Als Resultat der Analyse erhielt ich:

Kieselsäure	40,58	21,08	25,73	3,88
Kohlensäure	6,40	4,65		
Thonerde	28,57	19,34	13,60	2,05
Eisenoxyd	0,89	0,26		
Manganoxydul	Spur			
Kalkerde	20,20	5,74	6,63	1
Natron	3,50	0,89		
	100,14			

Eine ganz ähnliche Zusammensetzung wie der Stroganowit hatte auch ein von Hartwall vor längerer Zeit untersuchter Skapolith von Ersby auf Pargas.

Derselbe bestand nämlich aus:

Kieselsäure	43,87	22,78	25,96	4,02
Kohlensäure	4,39	3,18		
Thonerde	27,97	13,03		2,01
Kalk	20,00	5,72	6,46	1
Natron	2,92	0,74		
Wasser	0,55			
	99,66			

Was nun die Rolle anbelangt, welche die Kohlensäure im Stroganowite spielt, so lehrt schon ein Blick auf vorstehende Analysen, dass der Kalk-Gehalt keineswegs mit der Kohlensäure zunehme. Dagegen zeigt sich deutlich, dass der Kieselsäure-Gehalt in umgekehrtem Verhältnisse zum Gehalte an Kohlensäure stehe. Der Stroganowit kann daher nicht als Verbindung von Skapolith mit kohlensaurem Kalke betrachtet werden, sondern ist ein Skapolith, in dem eine veränderliche Menge von Kieselsäure durch Kohlensäure vertreten wird. Zu demselben Schlusse führt auch die Betrachtung der weiter unten folgenden Mischungs-Reihen der Skapolithe, wonach der Stroganowit, bei der Voraussetzung, dass die Kohlensäure Kieselsäure vertrete, dieselbe Sauerstoff-Proportion haben würde, wie viele andere Skapolithe.

2. Nuttalith von Diana, New-York.

Dieses Mineral findet sich zusammen mit körnigem Kalkspathe und schwarzer Hornblende. Zuweilen wird es von Krystallen von braunem Sphen, sogenanntem Ledererit, begleitet.

Die Krystalle sind von mittlerer Grösse. Sie finden sich meist einzeln eingewachsen in Kalkspath. Doch kommen nicht selten auch zu Gruppen verwachsene Krystalle vor. Ebenso trifft man auch grössere unförmliche Massen, die aussehen, als wenn mehrere neben einander liegende Krystalle zusammengeflossen wären.

Die Krystalle bestehen vorwaltend aus den beiden quadrischen Prismen M und z und dem Hauptoktaëder O. Doch findet sich auch, wiewohl stets untergeordnet, das Oktaëder zweiter Ordnung f, das Dioktaëder b und das achtseitige Prisma a.

Spaltbar nach den beiden quadratischen Prismen; bei manchen Krystallen auch sehr deutlich nach der Basis.

Farbe grau. Bruch theils späthig, theils dicht und glasartig. Härte 5,5. Spec. Gew. 2,74.

Als Resultat der Analyse erhielt ich:

Kieselsäure	45,99	23,87	26,80	5,20
Kohlensäure	4,06	2,93		
Thonerde	28,80	13,45		2,61
Eisenoxydul	2,25	0,50		
Manganoxydul	0,25	0,05		
Kalk	13,83	3,96	5,15	1
Kali	0,70	0,11		
Natron	2,11	0,53		
Wasser	0,30			
	98,29			

3. Eckebergit von Hesselkulla.

Derbe späthige Masse von ölgrauer Farbe. Spec. Gew. 2,80.

Kieselsäure	49,49	25,69	27,85	5,38
Kohlensäure	3,00	2,16		
Thonerde	26,06	12,14	12,92	2,49
Eisenoxyd	2,65	0,78		
Manganoxydul	0,25	0,05		
Kalk	12,89	3,69		
Talkerde	0,36	0,14	5,17	1
Kali	0,80	0,14		
Natron	4,50	1,15		
Lithion	Spur			
	100,00			

4. Skapolith von Gulsjö.

Weisse späthige Masse. Spec. Gew. 2,69.

Kieselsäure	52,94	27,50	28,58	6,28
Kohlensäure	1,50	1,08		
Thonerde	27,64	12,93		2,84
Eisenoxydul	0,30	0,06		
Manganoxydul	0,25	0,05		
Kalk	9,10	2,60	4,55	1
Kali	0,54	0,08		
Natron	6,89	1,76		
Wasser	0,66			
	99,72			

5. Rother Skapolith von Bolton.

Späthige Masse von rosenrother Farbe. Spec. Gew. 2,70. Ich erhielt diesen Skapolith mit der Bemerkung, dass er Ceroxydul enthalten solle. In der That giebt Jackson in dem rothen Skapolith von Bolton 2% Ceroxydul und Lanthanerde an. Obgleich eine solche Beimengung nicht unmöglich wäre, da die genannten Basen Kalk vertreten könnten, so habe ich doch vergebens nach ihnen gesucht.

Als Resultat der Analyse erhielt ich:

Kieselsäure	50,16	26,00	28,12	6,20
Kohlensäure	2,94	2,12		
Thonerde	28,44	13,28		2,93
Eisenoxydul	0,12	0,02		
Manganoxydul	0,14	0,03		
Kalkerde	13,12	3,67	4,53	1
Talkerde	0,76	0,30		
Kali	0,91	0,15		
Natron	1,42	0,36		
Lithion	Spur			
Wasser	0,80			
	98,81			

6. Weisser Skapolith von Bolton.

Das Mineral bildet eine körnige Masse, zusammengesetzt aus körnigem Kalkspath und Krystallen von weissem Skapolith, begleitet von kleinen glänzenden Krystallen von schwarzem Sphen.

Die Skapolith-Krystalle waren von mittlerer Grösse. Sie bestanden nur aus den beiden Prismen M und z und dem Oktaëder O. Die Prismenflächen glatt und glänzend, mit schillerndem Lichtscheine. Die Oktaëderflächen matt und abgerundet. Bruch dicht in's Splittrige. Stark durchscheinend. Farbe weiss in's Graue. Härte des Feldspaths. Spec. Gew. 2,66.

Als Resultat der Analyse erhielt ich:

Kieselsäure	54,64	28,35	30,15	5,73
Kohlensäure	2,50	1,80		
Thonerde	23,32	10,88		2,06
Eisenoxydul	1,00	0,22		
Manganoxydul	0,14	0,03		
Kalk	9,05	2,58	5,26	1
Magnesia	0,20	0,08		
Kali	1,24	0,20		
Natron	8,44	2,15		
Lithion	Spur			
	100,53			

Dieser Skapolith war demnach besonders durch seinen geringen Gehalt an Thonerde und durch seinen grossen Gehalt an Natron ausgezeichnet. In beiden Beziehungen stimmt er überein mit dem *Dipyr* von Mauléon. Dieses Mineral bestand nämlich nach Delesse aus:

Kieselsäure	55,5	38,80	29,23	5,75
Kohlensäure*)	0,6	0,43		
Thonerde	24,8	11,58		2,28
Kalkerde	9,0	2,56		
Kali	0,7	0,12	5,08	1
Natron	9,4	2,40		
	100,00			

*) Aus dem Verluste berechnet.

In nachstehender Tabelle habe ich die Sauerstoff-Proportionen der bisher bekannt gewordenen, in Vorstehendem noch nicht erwähnten, zuverlässigen Analysen der Skapolithe, nach dem zunehmenden Kieselsäure-Gehalt geordnet, zusammengestellt. Da aber die Skapolithe häufig geringe Mengen von Kohlensäure enthalten, so wurde bei den Berechnungen angenommen, dass der bei vielen Analysen vorkommende Verlust aus Kohlensäure bestand und daher ihr Sauerstoff-Gehalt dem der Kieselsäure zugefügt.

No.	Name und Fundort.	Ṙ	R̈	Si̇+C̈	Analytiker.
1	Mejonit, Vesuv	1	2,05	2,83	Stromeyer.
2	do.	1	2,25	3,35	Gmelin.
3	do.	1	2,25	3,69	Wolf.
4	Skapolith, Ersby, Pargas,	1	2,01	4,02	Hartwall.
5	do. Bocksöter,	1	1,96	4,06	Berg.
6	do. Pargas,	1	1,96	4,10	Hartwall.
7	do. Hirvesalo,	1	1,94	4,17	Wolf.
8	do. Bolton,	1	2,19	4,27	do.
9	do. Tunaberg,	1	3,0	4,24	Walmstedt.
10	do. Ersby,	1	3,05	4,32	Nordenskiöld.
11	do. Carlstadt,	1	2,09	4,28	Wolf.
12	do. Gulsjö,	1	2,24	4,29	Suckow.
13	do. Arendal,	1	2,06	4,47	Wolf.
14	Nuttalith, Diana,	1	2,50	4,31	Sillimann.
15	Eckebergit,	1	2,69	4,75	Hartwall.
16	Wernerit, Petteby, Pargas,		3,31	5,86	do.
17	do. Pargas,	1	3,03	6,33	Nordenskiöld.

Was die Existenz der Skapolithe mit der Sauerstoff-Proportion: 1 : 3 : 4 anbelangt, so dürfte dieselbe noch zweifelhaft sein. Es würde sich zuvörderst um die Frage handeln, ob die von Walmstedt und Nordenskiöld untersuchten Proben auch ganz frisch waren und von wirklich auskrystallisirten Exemplaren stammten. Wenn dieselben bloss aus krystallinischen Massen bestanden, so könnten dieselben auch feldspathähnliche Mineralien gewesen sein, da die Sauerstoff-Proportion 1 : 3 : 4 bekanntlich bei vielen Feldspathen, namentlich beim Anorthit, Lepolith und Amphodelith vorkommt.

Was die Sauerstoff-Proportionen der übrigen Skapolithe betrifft, so sieht man deutlich, dass diese Mineralien nicht bloss aus 2 heteromeren Molekülen bestehen können. Es lassen sich nicht weniger als 4 Gruppen mit eigenthümlich zusammenge-

setzten Molekülen unterscheiden, die nach folgendem Sc eingetheilt werden könnten:

Familie Skapolith.

Bestandtheile: $\dot{R}$, $\ddot{R}$, $\ddot{S}i$.

($\dot{R} < \dot{C}a$, $\dot{N}a$.)

Krystall-System 2- und 1-achsig.

Mittelkanten-Winkel von (a:a:c) 63–66°.

I. Gehlenit-Gruppe.

1) Gehlenit $= \dot{R}_3\ddot{S}i + \ddot{R}\ddot{S}i$.

II. Humboldilith-Gruppe.

Heteromere Moleküle:

a $= 3\dot{R}_2\ddot{S}i + \ddot{R}\ddot{S}i_2$.

b $= 3\dot{R}_2\ddot{S}i + 2\ddot{R}_2\ddot{S}i_3$.

2) Humboldilith $=$ (a).

3) Sarkolith $=$ (a+b).

4) Atheriastit $=$ (a+b)+8$\dot{H}$.

III. Dipyr-Gruppe.

Heteromere Moleküle.

a $= 3\dot{R}\ddot{S}i + \ddot{R}_2\ddot{S}i_3$.

b $= 3\dot{R}\ddot{S}i + 2\ddot{R}\ddot{S}i_3$.

5) Stroganowit $=$ (a).

6) Sechstel-Dipyr $=$ (6a+b).

7) Drittel-Dipyr $=$ (3a+b))

8) Dipyr $=$ (b).

IV. Wernerit-Gruppe.

Heteromere Moleküle:

a $= 3\dot{R}_2\ddot{S}i + 2\ddot{R}_2\ddot{S}i_3$.

b $= \dot{R}\ddot{S}i + \ddot{R}\ddot{S}i_2$.

A. Krystallisirte Wernerite.

9) Mejonit,

a. Wasserfreier Mejonit $=$ (a).

b. 12-fach gewässerter Mejonit oder Edingtonit (a + 12Ḣ).

10) Einfach Wernerit (a + b).
11) Doppelt do. (a + 2b).
12) Sechsfach do. (a + 6b).
13) Zwölffach do. (a + 12b).
14) Wernerit = (b).

B. Dichte Wernerite oder Saussurite.

15) Dichter Mejonit oder Saussurit von Mont Genèvre.
16) Dichter Sechsfach Wernerit.
a. Grauer oder Saussurit vom Genfersee.
b. Blauer oder Glaukolith.

Nachstehende Tabelle enthält die gefundenen und die berechneten Sauerstoff-Proportionen der Skapolithe.

Name und Fundort.	Heteromere Formel.	Gefundene Sauerstoff-Proportion.			Berechnete Sauerstoff-Proportion.			Analytiker.
		$\dot{R}$	$\ddot{R}$	$\dot{Si} + \dot{C}$	$\dot{R}$	$\ddot{R}$	$\dot{Si} + \dot{C}$	
Familie Skapolithe.								
I. Gruppe: Gehlenite.								
Gehlenit, Monzoniberg	(a)	1	0,88	1,21	1	1	1,33	Rammelsberg.
II. Gruppe: Humboldtilithe.								
Humboldtilith, Vesuv	(a)	1	0.48	1,74	1	0,5	1,66	v. Kobell.
do. Monte Somma	(a)	1	0,51	1,69	—	—	—	Damour.
Melilith, gelb, Capo di Bove	(a)	1	0,48	1,67	—	—	—	do.
do. braun, do.	(a)	1	0,56	1,59	—	—	—	do.
Sarkolith, Vesuv	(a)	1	1,14	2,19	1	1,25	2,33	Scacchi.
				$\dot{Si}$ | $\ddot{R}$			$\dot{Si}$ | $\ddot{R}$	
Atheriastit.	$(a+b)+8\dot{R}$	1	1,29	2,27 | 0.71	1	1,25	2,33 | 0,66	Berlin.
III. Gruppe: Dipyre.								
Stroganowit, Daurien	(a)	1	2,05	3,88	1	2	4	Hermann.
do. Ersby, Pargas	(a)	1	2,01	4,02	—	—	—	Hartwall.
do. Bocksäter	(a)	1	1,96	4,06	—	—	—	Berg.
do. Pargas	(a)	1	1,96	4,10	—	—	—	Hartwall.
do. Hirvesalo	(a)	1	1,94	4,17	—	—	—	Wolf.
Sechstel Dipyr, Bolton	$(6\,a+b)$	1	2,19	4,27	1	2	4,28	do.
do. do. Carlstadt.	$(6\,a+b)$	1	2,09	4,28	—	—	—	do.
do. do. Gulsjö	$(6\,a+b)$	1	2,24	4,29	—	—	—	Suckow.
Drittel Dipyr, Arendal	$(3\,a+b)$	1	2,06	4,47	1	2	4,50	Wolf.
Dipyr, Mauléon	(b)	1	2,28	5,75	1	2	6	Delesse.
do. Bolton.	(b)	1	2,21	5,98	—	—	—	Hermann.

A. *Krystallisirte Wernerite.*

Wasserfreier Mejonit, Vesuv	(a)	1	2,05	2,83	1	2	3	Stromeyer.
				Si | Ḣ			Si | Ḣ	
12fach gew. Mejonit oder Edingtonit.	(a) + 12 Ḣ	1	2,0	2,80 | 1,82	1	2	3 | 2	Turner.
Einfach Wernerit, Vesuv	(a + b)	1	2,25	3,35	1	2,14	3,42	Gmelin.
Doppelt Wernerit, Vesuv	(a + 2b)	1	2,25	3,69	1	2,25	3,75	Wolf.
Sechsfach do. Pargas	(a + 6b)	1	2,69	4,75	1	2,50	4,50	Hartwall.
do. do. Diana (Nuttalith)	(a + 6b)	1	2,49	4,31	—	—	—	Sillimann.
Zwölffach do. Diana (Nuttalith)	(a + 12b)	1	2,61	5,20	1	2,66	5,0	Hermann.
do. do. Hesselkulla	(a + 12b)	1	2,49	5,38	—	—	—	do.
Wernerit, Petteby, Pargas	(b)	1	3,31	5,87	1	3	6	Hartwall.
do. Gulsjö.	(b)	1	2,84	6,28	—	—	—	Hermann.
do. Bolton.	(b)	1	2,93	6,20	—	—	—	do.
do. Pargas.	(b)	1	3,03	6,33	—	—	—	Nordenskiöld.

B. *Dichte Wernerite oder Saussurite.*

Dichter Mejonit, Mont-Genèvre	(a)	1	1,93	3,15	1	2	3	Boulanger.
do. do. Orezza-Thal	(a)	1	2,07	3,13	—	—	—	do.
Dichter sechsfach Wernerit, grauer a.	(a + 6b)	1	2,55	4,14	1	2,50	4,50	Saussure.
do. do. do. b.	(a + 6b)	1	2,24	4,33	—	—	—	Klaproth.
do. do. blauer, Slüdänka a.	(a + 6b)	1	2,31	4,74	—	—	—	Bergemann.
do. do. do. do. b.	(a + 6b)	1	2,42	4,88	—	—	—	Giwartowsky.

LXIX.

Krystallisation und Amorphie.

Von

Prof. Dr. *M. L. Frankenheim.*

Die festen Körper werden gewöhnlich in zwei Klassen getheilt, in krystallinische und amorphe. Man hielt sonst die Körper der zweiten Klasse für minder vollkommen, aber weit zahlreicher. Durch das Mikroskop hat man jedoch in der überwiegenden Mehrheit der anorganischen Körper ein krystallinisches Gefüge erkannt, und es bleibt nur eine verhältnissmässig geringe Anzahl übrig, bei denen man kein Zeichen von Krystallisation wahrnimmt, und die man daher als *amorph* ansehen kann.

Es ist aber die Frage, ob diese Körper wirklich amorph, oder ob sie es nur scheinbar sind, und man mit vollkommneren Apparaten nicht auch in ihnen das krystallinische Gefüge wahrnehmen würde?

Die Beantwortung dieser Frage setzt die einer anderen über den Begriff des Krystallinischen und Amorphen voraus, und nöthigt uns zu einigen Bemerkungen über die Cohäsionskräfte selbst, als die Ursache, sowohl der Gestalt, als der übrigen sogenannten molecularen Eigenschaften der Körper.

In einem Körper, den man vom Standpunkte der Cohäsion aus homogen nennen kann, sind alle Theile einander gleich, und jeder Theil ist von gleichen Kräften belebt. Bei Flüssiggem wird diese Bedingung dadurch erfüllt, dass die Kräfte der Theilchen nach allen Richtungen von gleicher Intensität sind.

Bei den Krystallen fehlt diese Gleichheit; die Kräfte eines jeden Punktes ändern sich mit der Richtung. Aber für verschiedene Punkte haben sie für alle Richtungen, die einander parallel sind, denselben Werth.

Dieses Verhältniss der Kräfte in den Krystallen lässt sich am leichtesten auffassen, wenn man der herrschenden Anschauung folgend, die Körper aus Theilchen bestehen lässt, die im Verhältniss zu ihren Zwischenräumen als Punkte angesehen werden

können. In den Krystallen würden die Theile im Innern eine *symmetrische* Lage haben, d. h. wenn a, b, c, d vier die Ecken eines Parallelogrammes bildende Punkte im Krystall sind, und a, b, c sind drei materielle Punkte, so ist auch d ein solcher.

Aus dieser Anordnung der Theile im Krystall, der einzigen, bei welcher alle Theile im Innern eine vollkommen gleichartige Lage haben, gehen beinahe alle Gesetze der Krystallkunde, unter andern die der Rationalität und Symmetrie mit Nothwendigkeit hervor.

Den amorphen Körpern fehlt diese symmetrische Anordnung. Aber nach allen Eigenschaften, die sie zeigen, sind die Cohäsionskräfte ihrer Theile, wie bei den flüssigen, nach allen Richtungen einander gleich. Zwischen ihnen und den krystallinischen Körpern ist daher die Grenze theoretisch sehr bestimmt gezogen, wenn sie auch praktisch zuweilen unkenntlich wird. Sie haben keine geradflächige Gestalt, keine von der Richtung abhängigen Unterschiede in der Härte, der Spaltbarkeit, in den Wirkungen der Wärme und der Electricität, und jene räthselhafte, auch bei Flüssigkeiten und Dämpfen vorkommende circulare Polarisation ausgenommen, auch keine Wirkung auf das polarisirte Licht.

Dagegen ist es sehr schwierig die Lage der Theile anzugeben, in welchen der Unterschied der amorphen und der flüssigen Körper besteht; so leicht dieses auch in der Regel praktisch zu finden ist. Wärme, Licht, Electricität pflanzen sich in beiden auf gleiche Weise fort, und die Unterschiede, welche zwischen den Gruppen der amorphen und der flüssigen Körper stattfinden, sind weit kleiner, als die der flüssigen untereinander. Nur in der Cohäsion stehen die amorphen Körper den krystallinischen sehr nah und den flüssigen fern, und die gewöhnliche Definition der drei Aggregratzustände, dass die Cohäsion bei den gasförmigen Körpern negativ sei, bei den flüssigen null oder sehr klein und bei den festen sehr stark, stellt zwischen den krystallinischen und amorphen Körpern keinen Unterschied auf.

Aber unter *Cohäsion* begreift man nicht eine besondere Kraft mit einfachem Gesetz, sondern bei den festen Körpern mindestens zwei, so weit man sie kennt, von einander unabhängige Kräfte, nämlich die Elasticität und die Cohärenz, die

wiederum in mehreren Formen auftreten, deren Zusammenhang zuweilen schwer nachzuweisen ist.

Von diesen ist unstreitig das Verhalten eines Körpers unter dem Einflusse einer allseitig ihn drückenden Kraft die einfachste. Die Theile, welche ihre ursprüngliche Entfernung zu behaupten suchen, entwickeln dabei eine Gegenkraft, die sich am bequemsten durch den *Modulus* der *Elasticität* bestimmen lässt, d. h. dem Differential-Verhältnisse des äussern Druckes und der Veränderung, die er im Körper hervorbringt, bei jenem der atmosphärische Druck, bei dieser die lineare Dimension als Einheit genommen.

Dieser Modulus ist nur in sehr geringem Maasse abhängig von dem Gefüge des Körpers und sogar von geringen Beimengungen eines fremden Stoffes, so gross der Einfluss derselben auch auf andere Eigenschaften des Körpers sein mag. Für verschiedene Körper schwankt er um mehr als das Hundertfache. Aber wenn man die Körper nach der Grösse des Modulus ordnet, so findet sich kein Zusammenhang zwischen ihrer Reihe und dem Aggregatzustande. Das flüssige Quecksilber steht neben Zinn und Blei und weit über dem Eise, dessen Modulus nicht fern von dem des Wassers, tief unter dem der Metalle steht.

In einer andern Form tritt die Elasticität bei Kräften auf, die nicht gleichmässig auf alle Theile der Oberfläche des Körpers wirken, z. B. bei dem Dehnen oder Biegen eines Stabes. Sie findet sich nur bei festen Körpern. Die Theile eines flüssigen würden sich bei der Anwendung ähnlicher Kräfte sogleich in eine neue Lage versetzen, bei welcher der Widerstand nach allen Seiten gleich ist. Bei den festen tritt dagegen ein Widerstand ein, der von der Wirkungsweise der äussern Kraft und der Gestalt des Körpers abhängt, aber was den Einfluss des Stoffes betrifft, bloss eine Function des Modulus der Elasticität ist. Aber dieser Widerstand wird nur dadurch möglich, dass die Theile nicht nur gegen eine Veränderung ihrer Entfernung, sondern auch gegen eine Bewegung perpendiculär auf ihrer Verbindungslinie, eine Gegenkraft entwickeln.

Diese ist es auch, auf welcher die *Cohärenz* (Festigkeit) beruht, nämlich die Kraft, mit der die Körper einer bleibenden Aenderung in der Lage ihrer Theile Widerstand leisten. Bei

flüssigen kaum wahrnehmbar, erreicht sie bei festen oft eine Grösse, welche durch den Druck vieler hundert Atmosphären nicht überwunden werden kann. Die Cohärenz ist aber in noch weit höherem Grade wie die Elasticität von jener perpendiculär auf die Verbindungslinie der Theile wirkenden Kraft abhängig. Kleine Beimengungen oder eine Bereitungsweise, welche die Beweglichkeit der Theilchen stört, machen die Cohärenz einiger Körper z. B. des weichen Eisens mehr als hundertmal so gross.

Bei den Flüssigkeiten kann die Cohärenz in der Regel nicht wahrgenommen werden, weil sich ihre Theile schon bei der Anwendung der kleinsten Kraft so umsetzen, dass ihre Cohäsionskräfte nach allen Richtungen gleich bleiben. Und wo dieses ohne gänzliche Trennung der Theile nicht möglich ist, wie z. B. bei Adhäsionsplatten, die von der Oberfläche einer benetzenden Flüssigkeit durch ein überlegenes Gewicht abgehoben werden, da wird die flüssige Säule immer dünner und trennt sich zuletzt ganz, ohne dass sie eigentlich zerrissen worden wäre.

Aber in den seltenen Fällen, wo die flüssigen Schichten sich nicht allmählich trennen können, sondern entweder verbunden bleiben, oder plötzlich reissen müssen, wird eine starke Cohärenz allerdings auch bei ihnen beobachtet. Es ist bekannt, dass sich Quecksilber in Röhren mehrere Fuss hoch über seinem Spiegel erhalten kann, und Berthelot hat Säulen flüssiger Körper sogar einer Dehnung von 150 Atmosphären unterworfen, ohne sie zu zerreissen. Auch wäre die starke Adhäsion kleiner, durch eine flüssige Schicht getrennter Platten und der Einfluss der Feuchtigkeit auf die Zähigkeit und Tragkraft vieler hygroskopischer Körper nicht möglich, wenn nicht die flüssigen Theile einander und dem benetzbaren Körper mit einer Kraft anhingen, die derjenigen der festen Körper gleicher Art sehr nahe steht.

Der Unterschied der festen und flüssigen Körper beruht also *nicht* auf der Grösse der bei der Annäherung oder Entfernung und bei der Trennung thätigen Molecularkräfte, d. h. auf den in der Richtung der Verbindungslinie der Theile wirkenden Kräften, sondern ausschliesslich auf dem Widerstande, welcher

bei einer Verschiebung oder Drehung der Theile perpendicular auf jene Linie eintritt.

Dass flüssige Körper diesen Widerstand nicht leisten, ist natürlich. Wenn ihre Gestalt durch eine auf einen Theil ihrer Oberfläche wirkende Kraft verändert wird, nehmen sie bloss eine neue Gestalt an, welche von der Anziehung ihrer Theile gegen einander (ihrer Synaphie) und gegen den benachbarten Körper abhängt. Denn da ihre Theile in jeder Richtung dieselbe Kraft haben, so wird diese wohl durch Compression und Dilatation, aber wie bei dem Gleichgewicht einer Kugel auf der Ebene, nicht durch Verschiebung oder Drehung der Theile geändert.

Eben so leicht ist es andererseits, die Ursache anzugeben, welche diesen Widerstand bei krystallisirten Körpern hervorbringt. Die Theile sind hier nur bei einer solchen Lage in einem stabilen Gleichgewichte, wo jedes Theilchen dem andern die entsprechende Seite zukehrt. Die Drehung eines Theilchens setzt aber sogleich Seiten von ungleicher Thätigkeit einander entgegen und stört das Gleichgewicht, welches sich durch die Rückkehr in die frühere Lage wieder herzustellen sucht. Kann man die Wirkungssphäre eines flüssigen Theilchens mit einer Kugel vergleichen, so wird die eines Theilchens im Krystall einem Ellipsoid mit drei Axen oder einem Polyëder ähnlich. Jenes bleibt im Gleichgewicht, wenn die Kugel beliebig gedreht wird, dieses hat dagegen ein stabiles Gleichgewicht nur da, wo die Ellipsoide einander mit gewissen Seiten berühren.

Aber welche Lagerung der Theile giebt auch den amorphen Körnern die Fähigkeit, einen Widerstand zu leisten, für den es nur in der symmetrischen Lage der krystallinischen eine genügende Ursache giebt? Diejenigen, welche das Dasein amorpher Körper annehmen, würden sich also vor Allem die Aufgabe stellen müssen, den Unterschied zu erklären, der in allen Cohäsions-Erscheinungen zwischen den amorphen und den flüssigen Körpern und die Uebereinstimmung, welche zwischen ihnen und den festen Körpern stattfindet. Aber dieses ist bis jetzt noch nicht versucht worden.

Die Körper, auf die wir hier Rücksicht zu nehmen haben, *kommen theils* in Pulvern, theils in grösseren Massen vor.

Die *Pulver*, besonders die durch Präcipitation entstandenen, sind oft so klein, dass man die Gestalt der Individuen nicht einmal unter dem Mikroskope erkennen kann. Aber wo dieses möglich ist, und man krystallinische Formen wahrnimmt, sind diese stets denjenigen der langsam gebildeten grossen Krystalle vollkommen gleich, welche überhaupt sowohl von der Geschwindigkeit des Processes, als der Masse des Lösungsmittels und des krystallisirenden Stoffes völlig unabhäng sind. Man wird daher unter den Pulvern alle Formen vorfinden, die man an Körpern von grösserer Ausdehnung beobachtet, und wenn es Körper giebt, deren Gestalt nicht krystallinisch wäre, etwa Kugeln, Cylinder, Ellipsoide, so würde man auch diese unter den Pulvern finden müssen.

Ich habe zu diesem Behufe Hunderte von Pulvern, die auf sehr verschiedene Weise gebildet waren, mikroskopisch untersucht; aber wo die Form überhaupt erkannt werden konnte, war sie krystallinisch. Niemals habe ich feste Körper gesehen, deren eigenthümliche Gestalt die Kugel oder ein Cylinder und dergleichen war.

Indessen treten die Körper bei ihrer Entstehung nicht immer gleich in der Gestalt auf, die man an ihnen wahrnimmt, wenn ihr Bildungs-Process vollendet ist. Sie befinden sich oft in einem Zwischenzustande, der sich von dem bleibenden bald durch seinen Aggregatzustand, bald sogar durch seinen chemischen Inhalt unterscheidet.

Ein solcher vorübergehender Zustand ist die *Ueberschmelzung* oder *Uebersättigung*. Man pflegt sie für eine anomale Erscheinung zu halten, die nur unter gewissen, selten eintretenden Bedingungen stattfindet, und insofern mit Recht, als Staubtheilchen oder Erschütterungen, die einen Punkt des Körpers treffen, leicht eine Umwandlung in einen stabileren Zustand hervorbringen, der sich dann von dem erregten Punkte aus, schneller oder langsamer, aber unaufhaltsam über den ganzen Körper verbreitet. Je grösser also dessen Umfang ist, desto leichter wird ein Punkt der Oberfläche und durch ihn der ganze Körper verwandelt. Es sind daher nur kleinere oder vor Störungen sorgfältig geschützte Körper, die längere Zeit in diesem labilen

flüssigen Zustande verharren. Aber dennoch spielt dieser bei der Bildung der Körper eine sehr bedeutende Rolle.

Es ist nämlich sehr selten, dass ein flüssiger Körper genau bei der Temperatur erstarrte, bei welcher er, wenn er fest wäre, zerfliessen oder sich auflösen würde. Die mikroskopischen Tröpfchen, in die sich ein grösserer Tropfen, der an freier Luft abdampft, zu zertheilen pflegt, bleiben lange, nachdem sie gesättigt sind, ungeachtet ihrer Verdampfung, vollkommen flüssig zurück, sie können, ohne sich zu verändern, erschüttert werden, bedecken sich zuweilen mit Staub und scheinen sich von den gewöhnlichen, bei der Temperatur flüssigen Körpern in nichts zu unterscheiden, bis ihre Krystallisationskraft durch irgend eine fremde Ursache erweckt wird und dann erstarren sie plötzlich, oft ohne eine Spur von Feuchtigkeit zurückzulassen. Auflösungen, die unter gewöhnlichen Umständen, d. h. wenn sie mit einigen ungelösten Theilen des Salzes in Verbindung bleiben, den grössten Theil ihres Volumens als Wasser enthalten, wie salpetersaures und essigsaures Natron, Chlor-Kalium und Natrium u. a. m. erstarren so vollständig, dass die übersättigte Lösung beinahe in ein überschmolzenes Salz übergegangen war, das sich noch 100 und mehrere Grade unter seinem Schmelzpunkt flüssig erhielt.

Mehrere Beobachter haben diese Erscheinung verkannt und die Tropfen für amorphe, feste oder gallertartige Körper gehalten; aber sie verhalten sich in allen Beziehungen wie flüssige, und man kann sich leicht von ihrer Natur überzeugen, wenn man sie unter dem Mikroskope mit einem Kryställchen gleicher Art berührt. Denn bei der geringsten Ueberschmelzung oder Uebersättigung beginnt alsdann die Erstarrung sogleich und verbreitet sich von dem Berührungspunkte aus rasch über den ganzen Tropfen, bis alles den bei dieser Temperatur normalen Zustand angenommen hat.

Aber die Körper verharren nicht nur in dem flüssigen Zustande, sondern, was ganz übersehen zu sein scheint, sie entstehen sogar in ihm, wenn sie durch Sublimation oder chemische Präcipitation in einer Temperatur gebildet werden, die weit unter derjenigen steht, bei welcher sie, wenn sie einmal fest *geworden* wären, schmelzen würden. Ich habe dieses schon

vor vielen Jahren am Schwefel und Phosphor beobachtet. Es findet sich aber auch bei vielen andern Körpern*).

Früher oder später erstarren diese Tropfen. Zuweilen verwandeln sie sich in einen einzigen wohl ausgebildeten Krystall, der, wenn er noch von etwas Feuchtigkeit umgeben ist, einem flüchtigen Beobachter wie ein Tropfen erscheinen kann. Häufiger gehen von dem zuerst erstarrten Punkte Dendriten aus, die sich über den ganzen Tropfen ausbreiten, so dass das Ganze noch die rundliche Gestalt des Tropfens beibehalten hat, sich aber durch seine drusige Oberfläche und seine Undurchsichtigkeit von dem wirklichen Tropfen unterscheidet.

Solche aus Tropfen erstarrte kugelähnliche Aggregate sind z. B. die Schwefelblumen. Dass sie aus Krystallen bestehen, beobachtet man gewöhnlich nur während ihrer Erstarrung; denn wenn der Process vollendet ist, so können natürlich in dem ohnediess schon mikroskopischen, undurchsichtigen Körper nicht einzelne Individuen aus den Hunderten oder Tausenden, aus denen er besteht, wahrgenommen werden.

Der Tropfen, der sich bei der Entstehung eines Körpers zeigt, ist jedoch nicht immer mit dem später im festen Zustande beobachteten Körper von gleichem Stoff. Er befindet sich zuweilen in einem mit ihm allotropischen Zustande und häufiger noch in einer von ihm abweichenden, bei der Temperatur der Beobachtung vorübergehenden chemischen Zusammensetzung. Das salpetersaure Kali entsteht bei der gewöhnlichen Temperatur in Rhomboëdern, die weit löslicher sind, als die gewöhnlichen isoklinischen (zweigliedrigen) Salpeterkrystalle. Das Jod- und Chlor-Natrium und eine grosse Zahl anderer Salze bilden sich als Hydrate, die sehr bald in Wasser und wasserfreies Salz zerfallen. Die Tropfen gehörten also nicht dem stabilen, sondern in beiden Fällen einem labilen, dem flüssigen Zustande näher stehenden Körper an. Die Verwandlung tritt unter ähnlichen Umständen ein, wie bei den vorhin betrachteten Körpern, aber da sie zwei Stufen zu überschreiten hat, die des flüssigen in den festen Zustand, und die des einen Stoffes in den an-

*) Ich werde viele Beobachtungen dieser Art später bekannt machen. Die Beobachtungen am Phosphor und Schwefel siehe Poggend. Ann. XXXIX.

dern, beständigeren, so sind die Individuen des letzten Körpers noch kleiner und der Beobachtung noch mehr entzogen, als sie bei blosser Ueberschmelzung oder Uebersättigung sein würden.

Die rundlichen Körner, die man bei fein zertheilten, sublimirten oder präcipitirten Körpern findet, sind daher entweder wahre Tropfen, oder es sind gewissermaassen Afterformen von Tropfen, die aber durch ihre rauhe Oberfläche und Undurchsichtigkeit ihren Character als Aggregate kleiner, wo man sie wahrnehmen kann, krystallinischer Individuen hinlänglich darthun.

Bei den in grösseren Massen, ohne deutliche Krystallisation vorkommenden Körpern ist das Gefüge entweder körnig, blättrig und fasrig, oder es ist dicht, ohne Absonderung.

Die ersten sind Aggregate von Individuen, die bald unmittelbar an einander haften, bald durch einen fremden, als Mörtel dienenden Stoff verbunden sind. Sie entstehen unter sehr mannichfaltigen Umständen. Aber wie sie auch entstanden und verbunden sein mögen, so gilt von ihnen, was wir bei den Pulvern nachgewiesen haben, dass die Individuen, wo man sie beobachten kann, stets krystallinisch sind. Die Fasern sind niemals rund, sondern wo ihr Querschnitt zu erkennen ist, prismatisch. Die Blättchen polarisiren regelmässig das Licht und zeigen oft Sprünge in bestimmten Richtungen, und an den Körnern sind kleine, das Licht reflectirende Facetten.

Die Individuen sind niemals so klein, als Pulvertheilchen es werden können; schon das Dasein der Zusammensetzung im Gefüge setzt Theile von merklicher Grösse voraus. Aggregate von Pulvern, deren Individuen einzeln nicht mehr wahrgenommen werden könnten, würden eine dichte Masse bilden. Aber die Verwachsung macht es in der Regel unmöglich, die Individuen zu erkennen, und das Ganze erlangt dadurch zuweilen eine Gestalt, welche der krystallinischen Bildung zu widersprechen scheint.

Dahin gehören unter andern Aggregaten auch die trauben- und nierenförmigen Massen, mit concentrisch strahligem Gefüge und einer schaligen, oft blättrigen Absonderung, welche der Oberfläche beinahe parallel ist. Aber das Concentrische ist nur

scheinbar. Man beobachtet dieses deutlich an einer dünnen Schicht einer unter dem Mikroscope dendritisch krystallisirenden Salzlösung. Man sieht dann gewissermaassen den Durchschnitt eines concentrisch strahligen Aggregates. Die bei der Vergrösserung prismenförmig erscheinenden Krystalle legen sich nach der Weise der Dendriten unter bestimmten Winkeln zwillingsartig an einander; aber dieses wiederholt sich so oft, dass die regelmässige Lage bald verschwindet. Von den einzeln nach jeder Richtung gelagerten Prismen erlangen nur diejenigen eine grössere Ausdehnung, welche sich nach den äusseren, noch flüssigen Theilen der Lösung ausbreiten. Der ganze mit Krystallen bedeckte Raum erlangt dadurch eine krummlinige, stets fortschreitende Grenze, auf welche die einzelnen Prismen beinahe senkrecht stehen, und daher dem Ganzen das Ansehen des Concentrischen geben. Aber in der That kreuzen sie sich in sehr verschiedenen Punkten.

Die schalige Absonderung rührt oftmals von den Pausen her, welche die Krystallisation macht, die zuweilen rasch fortschreitet, und wenn die Flüssigkeit beinahe erschöpft ist, ruht, bis sich von Neuem eine gesättigte Lösung um die Enden der Krystalle gesammelt hat. Man sieht zugleich, was man übrigens auch an den natürlichen Aggregaten dieser Art beobachten kann, dass die Oberfläche, die im Grossen rund erscheint, eigentlich nur aus den Endflächen und Ecken der Prismen zusammengesetzt ist. In anderen Fällen scheint die schalige Absonderung eine Folge der Abkühlung zu sein.

Dass Aggregate von rundlicher Gestalt häufig durch Erstarrung überschmolzener oder übersättigter Tropfen entstehen, ist schon vorhin erwähnt worden, und die concentrisch strahligen Kugeln von sehr verschiedener Grösse, die man nicht selten in Gesteinslagern findet, mögen auf diese Weise entstanden sein. Wenn eine Flüssigkeit in einer andern von beinahe gleichem specifischen Gewichte schwimmt, so können sich kugelförmige, ellipsoidische und noch unregelmässiger gestaltete Tropfen von grossem Umfange lange Zeit schwebend erhalten und zuletzt erstarren.

Die Beobachtung der in solchen Aggregaten vorkommenden Krystalle wird auch durch die Veränderungen erschwert, welche die Krystalle selbst erfahren. Wenn geschmolzene Körper er-

starren und die Krystalle dabei, wie es gewöhnlich geschieht, sich von der Oberfläche aus nach dem Innern verlängern, so werden sie theils durch ihr eigenes Gewicht, theils durch die Bewegung der Flüssigkeit gekrümmt. Der Krystall, der trotz seiner Krümmung fortwächst, behält die abnorme Gestaltung seiner Flächen- und Spaltungsrichtungen bei. Auf eine ähnliche Weise wirkt der Temperaturwechsel auf Krystalle ein, deren freie Bewegung gehindert ist, und deren Dimensionen und Winkel der neuen Temperatur nicht folgen können. Es giebt daher wenige, namentlich grössere Krystalle, deren Flächen nicht um einige Minuten gekrümmt wären. Bei dünnen Blättchen und Stäben beträgt die Krümmung oft einige Grade, und Fasern von mikroskopischem Querschnitt sind fast ohne Ausnahme gerollt und zuweilen filzartig gekräuselt, obgleich sich unter dem Mikroskope der prismatische Querschnitt noch deutlich erkennen lässt.

Wenn grössere und isolirte Krystalle durch diese und ähnliche Ursachen bloss etwas modificirt werden, so verlieren Aggregate kleinerer Krystalle jedes Zeichen ihrer regelmässigen Bildung.

Bei dem Silber, das aus seiner Lösung in Salpetersäure reducirt wird, bilden sich anfangs regelmässige Dendriten, bei denen man zwar nicht immer die Individuen selbst, aber die Winkel 60°, 90°, 70°, in denen sich die Zweige treffen, deutlich erkennen kann. Aber bald sinken die zarten Fasern in die Flüssigkeit ein, werden mit ihr bewegt und gekrümmt, und aus dem schön gebildeten Aggregate von Krystallen wird eine für das Auge völlig amorphe, dichte Metallmasse.

Eine ähnliche Beschaffenheit findet sich im galvanoplastisch reducirten Kupfer, wenn es zu Blech oder Draht gebildet ist, und in allen andern Metallen, welche fast ohne Ausnahme in deutlichen Krystallen entstehen, aber durch die Bearbeitung jedes Zeichen von Krystallisation verlieren.

In diesen Körpern verbindet sich das krystallinische Gefüge mit dem eines schnell gekühlten oder comprimirten Glases, was sich bei durchsichtigen Krystallen auch durch die Wirkungen auf das polarisirte Licht erkennen lässt. Es sind Krystalle unter dem Einflusse einer fremden Kraft, die man daher als abnorme Krystalle bezeichnen kann. Ihre Theile sind nicht, wie

im Krystall, symmetrisch gelagert, und ihr Gleichgewicht bloss von der nächsten Umgebung, innerhalb der Sphäre der molecularen Kräfte abhängig; dieses beruht vielmehr, wie in einem durch ein Gewicht transversal belasteten Stabe, oder einem System verschlungener, elastischer Stäbe, auch auf der Lage weit entfernter Theile, und wenn der Zusammenhang des Ganzen aufgehoben wird, so nehmen die Fragmente eine Gestalt und ein Gefüge an, die von denen, welche sie als Theil des Ganzen hatten, in der Regel abweichen werden.

Diese Aggregate unterscheiden sich von isolirten Krystallen in mehrfacher Beziehung.

Sie füllen den Raum niemals stetig aus. Es bleiben Zwischenräume, die bald leer, bald mit einem fremden Stoffe gefüllt sind. Wenn sie leer sind, so ist ihr specifisches Gewicht stets kleiner, als im krystallinischen Pulver. In die Zwischenräume können chemisch einwirkende Flüssigkeiten eindringen, und da sie den Körper in einer sehr ausgedehnten Fläche berühren, auch eine starke Wirkung hervorbringen.

Der Wasserdampf wird von ihnen, wie von allen porösen benetzbaren Körpern, in Menge aufgesaugt und mit grosser Zähigkeit, selbst in hoher Temperatur, zurückgehalten. Man darf nur die Analysen der Mineralien mit zusammengesetzter Textur besonders der fasrigen und blättrigen, mit denen der analogen in deutlichen Krystallen gebildeten Körper vergleichen, um sich zu überzeugen, dass sie fast ohne Ausnahme hygroskopisches Wasser bis zu 2 oder 5 Procenten enthalten.

Die in dem Zwischenraum befindlichen Stoffe sind nicht bloss nach der Vollendung des Körpers eingetreten, sondern sind zum Theil auch ein Product desselben Processes, wie der Körper selbst. Wenn er aus einer wässrigen oder feurigen Flüssigkeit ausschied, so blieben die Zwischenräume damit angefüllt: und wenn er unmittelbar aus einem anderen festen Körper gebildet wurde, so war die Gestalt des neuen Körpers eine Afterform des frühern; aber er bestand, wenn die Umwandlung nicht bloss eine allotropische war, aus einem Aggregat kleiner Krystalle, deren Zwischenräume durch einen fremden Körper ausgefüllt waren, welcher bald ebenfalls aus kleinen Krystallen bestand, bald wie ein Mörtel erschien, der die einzelnen Krystalle verknüpfte.

Alle diese Körper sind daher sehr selten rein und man findet selten eine Analyse derselben, die sich ungezwungen durch eine Formel darstellen liesse. Unsere mineralogischen Handbücher wimmeln von solchen gemengten Stoffen, die mit Unrecht als einfache Arten aufgeführt werden; auch unter den für einfach gehaltenen chemischen Präparaten fehlen sie nicht ganz.

Körper dieser Art sind niemals durchsichtig, wenn es auch die Stoffe sind, aus denen sie bestehen. Das Licht wird an der Grenze der Individuen und der Zwischenräume, ja sogar gewöhnlich an der Grenze zweier gleichartiger Krystalle gebrochen und reflectirt, so dass selbst durch sehr dünne Schichten wohl ein Lichtschein, aber kein Bild sichtbar ist. Man sollte diese Art von Undurchsichtigkeit oder Trübung, welche nur eine Folge der Zusammensetzung ist, scharf von derjenigen trennen, welche von der Licht-Absorption des Stoffes berührt und ganz andern Gesetzen folgt. Jene hängt nicht nur ab von der Anzahl der Gemengtheile, welche der Strahl trifft, und dem Unterschiede in dem Brechungsverhältnisse, sondern auch von der Grösse der Gemengtheile. Je kleiner diese werden, desto mehr nimmt die Durchsichtigkeit zu, und zwar in einem so raschen Verhältnisse, dass die Durchsichtigkeit einer Schicht von gegebener Dicke steigt, wenn die Grösse der Gemengtheile abnimmt.

Ihre Gesetze sind denen der Reflexion und Refraction an der Oberfläche ähnlich. Wie die Wirkung der Oberfläche derjenigen einer vollkommenen Ebene um so näher kommt, je feiner die Politur ist, je kleiner die Gangunterschiede der Strahlen, welche die Höhen und die Tiefen der Unebenheiten treffen: so wird auch ein gemengter Körper um so durchsichtiger, je feiner unter übrigens gleichen Umständen die Gemengtheile sind, und es ist nicht schwer, aus dem Brechungsverhältniss und der Menge der Bestandtheile, auch das Brechungsverhältniss des zusammengesetzten Körpers mit gefüllten oder mit leeren Zwischenräumen zu berechnen.

Ein hoher Grad von Durchsichtigkeit ist daher nur möglich in den beiden Extremen der krystallinischen Bildung, nämlich in einem regelmässig gebildeten, von Beimengungen freien Krystall, *und in einem* krystallinischen Aggregat, dessen Theile weit ausser-

halb der Grenzen des Erkennbaren liegen. Die Mittelstufen sind stets getrübt oder selbst undurchsichtig.

Die Cohäsionserscheinungen dieser Aggregate stehen in den meisten Beziehungen denen der einfachen Krystalle sehr nahe. Die Kräfte, welche bei der Annäherung oder Entfernung der Theile erregt werden, sind fast unabhängig von den Modificationen des Gefüges, und es ist daher wohl nicht zu bezweifeln — obgleich es darüber noch an Beobachtungen fehlt — dass ein reiner Krystall nahe denselben Modulus haben wird, wie ein körniges Aggregat, Kalkspath den von Marmor, nur mit dem Unterschiede, dass der Krystall in verschiedenen Richtungen ungleiche Werthe hat, das körnige Aggregat aber in allen Richtungen denselben Werth hat, der, von dem Einflusse der Zwischenräume abgesehen, dem Medium der Werthe des Krystalles gleich ist.

Was die Kräfte betrifft, welche ein Krystall auch perpendiculär auf der Verbindungslinie der Theile besitzt, so findet sie sich bei den Aggregaten in gleichem Maasse vor. Denn so klein die Theile auch sein mögen, so enthalten sie im Sinne der herrschenden Ansicht von der Natur der Körpertheile, noch eine sehr grosse Anzahl von Molekulen, und die Totalwirkung ist der Summe der Wirkungen der einzelnen Krystalle gleich. Man wird also alle Erscheinungen der Elasticität und der Cohärenz an diesen Stoffen in derselben Art wahrnehmen, wie an den Krystallen selbst.

Die blättrigen und fasrigen Körper werden, wenn die Blätter und Fasern parallel sind, einen Theil des von den Richtungen abhängigen Unterschiedes der Cohäsionskraft beibehalten. Bei Körpern, die mit dem Hammer oder dem Zieheisen behandelt sind, tritt noch der Umstand hinzu, dass die Bestandtheile, auch abgesehen von ihrer Krystallisation, ein nach den Richtungen wechselndes Gefüge und dadurch auch ungleiche Cohäsionskräfte angenommen haben. Vermuthlich rührt die Abhängigkeit, in welcher der Elasticitäts-Modulus von der Bereitungsweise der Körper und der Methode der Beobachtung steht, von dieser Ungleichförmigkeit her. Sie ist übrigens immer nur gering gegen die Unterschiede, die man bei verschiedenen Körpern und sogar an einem Krystall in verschiedenen Richtungen findet.

Die Eigenschaften der Körper mit fasrigem, blättrigem und körnigem Gefüge stehen also vollständig in Einklang mit ihrer Zusammensetzung aus Krystallen. Diese sind oft so deutlich, dass man sie mit dem blossen Auge, öfter, dass man sie mit dem Mikroskope erkennen kann. Aber wo dieses auch nicht möglich ist, zeigt die Uebereinstimmung ihrer Eigenschaften mit denjenigen der Körper von gröberem Gefüge, dass alle diese Körper auf gleiche Weise gebildet sind. Die Bestandtheile sind, aller Wahrscheinlichkeit nach, sowohl da, wo sie zu einer grössern Masse vereinigt sind, als da, wo sie als Pulver isolirt bleiben, ausschliesslich krystallinisch.

Einen grösseren Anspruch auf Amorphie haben die festen Körper, deren Gefüge auch unter dem Mikroskope kein Zeichen von Zusammensetzung trägt. Sie sind, wenn sonst der Stoff es erlaubt, durchsichtig wie ein Krystall. Auf das polarisirte Licht wirken sie wie Flüssigkeiten, oder unterscheiden sich von ihnen nur durch die Veränderungen, welche rasches Abkühlen, Biegen u. s. w. auch in den Krystallen hervorbringen. Wir wollen diese Körper glasig nennen.

Ihre Cohäsion zeigt keinen Unterschied der Richtung. Ihr Bruch folgt nicht der Ebene der kleinsten Cohärenz, wie im Krystall, auch nicht der Grenze der Individuen, wie in den zusammengesetzten Massen, sondern er ist muschlig. Der Stoss pflanzt sich nämlich wellenförmig durch den Körper fort, drückt einige Theile zusammen, dehnt andere aus, und wo die Spannung eine gewisse Grenze überschreitet, trennen sich die Theile und die Fläche des Bruches besteht in einer Reihe flachrundlicher, oft durch scharfe Kanten begrenzter, welliger Flächen, deren Gestalt bei allen Stoffen dieser Klasse vollständig übereinstimmt, also nicht ein Product des Stoffes, sondern bloss des Gefüges ist.

Die Mehrzahl der glasigen Körper hat auch der Wärme gegenüber ein von den Krystallen sehr abweichendes Verhalten. Diese gehen bei einer von äussern Umständen fast unabhängigen Temperatur plötzlich in den flüssigen Zustand über, ohne erst in einen Zustand zu gelangen, welcher die Eigenschaften des *festen und* flüssigen vermittelt. Sie mögen gemengt sein; aber

jeder Theil ist entweder fest oder flüssig, ohne dass die Nähe der Schmelztemperatur irgend eine dem krystallinischen Körper wesentliche Eigenschaft verändert hätte.

Auch mehrere Körper von dichtem Gefüge haben feste Schmelzpuncte uud den plötzlichen Uebergang der Aggregatzustände; aber viele verlieren die Charactere des festen Zustandes nicht plötzlich, sondern allmählich. Sie erweichen, und die Beweglichkeit ihrer Theile steigt mit der Höhe der Temperatur, bis sie sich zulelzt ganz wie flüssige Körper verhalten. Dieser Uebergang, der sich über einen Temperaturintervall vieler Grade ausdehnt, ist auch nicht durch jenen kräftigen Wärmeprocess bezeichnet, der die Umwandlung der Aggregatzustände zu bezeichnen pflegt, wo sie plötzlich ist. Man nimmt sogar an, dass er diesen Körpern gänzlich fehle.

Der Stoff, der in niedriger Temperatur eine glasige Structur hat, wird also in höherer zu einer Gallerte und in einer noch höheren zu einer Flüssigkeit.

Die *Gallerte* sind Körper von eigenthümlichem Character. Im Zustande des Gleichgewichtes verhalten sie sich wie flüssige. Sie nehmen, sich selbst überlassen, die Form der Tropfen an, und adhäriren an festen Körpern wie flüssige, und zwar mit einer Kraft, welche mit derjenigen der Flüssigkeiten, die ihnen in ihrer Zusammensetzung am nächsten stehen, nahe übereinstimmt. Aber die Bewegung, welche dieses Gleichgewicht herbeiführen soll, ist so träge, und wird durch geringe Hindernisse so leicht aufgehalten, dass sie sich oft lange Zeit in Formen erhalten, die dem reinen Flüssigen fremd sind. Man kann ihnen, wenn sie dem festen Zustande nahe stehen, scharfe Kanten und Flächen geben, die dem Drucke ihres eigenen Gewichtes wenig nachgeben, und wenn sie dem flüssigen nahe stehen, und sich wie diese horizontal stellen: so zeigt doch die Gestalt ihrer Tropfen, die Trägheit, mit der sie durch enge Oeffnungen fliessen und die Zähigkeit, mit der sie suspendirte, im specifischen Gewichte abweichende Körper in ihrem Innern zurückhalten, dass sie durch eine der Reibung bei festen Körpern verwandte Ursache in ihren Bewegungen gehemmt sind.

Sie lassen sich ferner zu Faden und Membranen spannen, die nur langsam zusammenfliessen, und sich beinahe wie feste Körper verhalten. Sie sind elastisch, biegen und verlängern

sich unter zunehmendem Drucke und kommen in der Grösse des Druckes, den sie, ohne zu reissen, tragen können, den festen Stoffen von gleicher chemischer Zusammensetzung nahe.

Dieser Zwischenzustand kommt nicht bloss den anscheinend homogenen, glasartigen Stoffen, wenn sie erwärmt werden, zu, sondern auch einer grossen Anzahl von deutlichen Aggregaten eines festen und eines flüssigen Stoffes. Sogar schon eine aus Glasplatten und Wasserschichten bestehende Säule zeigt einige gallert-ähnliche Eigenschaften. Sie dehnt sich nach Maassgabe der Belastung mit ihr beinahe proportional aus und zieht sich, wenn keine fremde Kraft wirkt, so zusammen, dass die Glasplatten nur die benetzende Wasserschicht von unmerklicher Dicke zwischen sich behalten. Und je kleiner die Dimensionen des festen Körpers sind, desto grösser wird die Aehnlichkeit mit einer wirklichen Gallert.

Um einer Flüssigkeit den Character einer Gallert zu verleihen, bedarf es nur einer kleinen Quantität eines fein vertheilten, von der Flüssigkeit leicht benetzten festen Stoffes von nahe gleichem specifischen Gewicht, und je vollständiger diese letzten Bedingungen erfüllt werden, desto beständiger ist die Gallert und desto kleiner ist die zu ihrer Bildung nothwendige Menge des festen Körpers.

Viele dem blossen Auge gallertartig erscheinende Präcipitate zeigen sich schon unter dem Mikroskope als ein Gewirr kleiner, gewöhnlich blättriger oder fasriger, in Wasser suspendirter Krystalle, die sich jedoch bald zu Boden setzen.

Ein durch reines Wasser oder Salzlösungen aufsteigendes Gas bringt nur an der Oberfläche nicht haftende, schnell vorübergehende Blasen hervor; aber geringe Beimengungen von Seife oder andern fein vertheilten leichten Stoffen machen die Flüssigkeit so gallertartig, dass sie grosse Blasen bildet. Bei sehr feiner Vertheilung reicht schon der Zusatz von $^1/_{4000}$ hin, um dem Wasser diese gallertartigen Eigenschaften zu geben. Auch die Klebrigkeit der animalischen und vegetabilischen Säfte rührt von festen, sogar zum Theile unter dem Mikroskope sichtbaren Theilen her.

Man kann die Gallertarten nach dem Einfluss, den die Temperatur auf sie übt, in zwei Klassen theilen. In der einen sind Körper mit einander verbunden, welche während des Tempera-

turintervalls, in dem man beobachtet, keine Wirkung auf einander üben, z. B. Thon und Wasser, oder Chlorsilber und die Lösung, aus der es präcipitirt wurde. Auf diese Körper wirkt die höhere Temperatur nur in so fern ein, als sie die Beweglichkeit der flüssigen Theile steigert oder ihre Adhäsion an die festen vermindert, und dadurch die Trennung beider und die Zerstörung des gallertartigen Zustandes erleichtert. In der zweiten Klasse dagegen ist der feste Bestandtheil in dem flüssigen löslich, und die höhere Temperatur führt zwar ebenfalls die Zerstörung der Gallerte herbei, aber nicht durch die Trennung, sondern die Vereinigung der Bestandtheile zu einer homogenen Flüssigkeit. Es ist die letzte Klasse, die wir hier zu betrachten haben.

Es ist ein bekanntes Gesetz der Chemie, dass in ihren Eigenschaften entgegengesetzte Stoffe sich leicht chemisch mischen, dagegen verwandte sich leicht physisch oder cohäsiv verbinden, d. h. mit einander mischen, einander auflösen oder benetzen. Sie sind daher auch schwer zu trennen, und wo dieses nicht vollständig geschehen war, bilden die Körper ein Gemisch, das wo es aus festen und flüssigen Körpern besteht, sehr häufig die Eigenschaften einer Gallerte besitzt. Dieses ist der Fall bei den Verbindungen von Zucker, Gummi, bei den Harzen, bei mehreren Alkohol- und Aetherarten und vielen Oelen und Fetten und den ihnen entsprechenden Säuren. Diese haben sämmtlich, wenn sie nicht mit grosser Sorgfalt isolirt waren, flüssige und feste Bestandtheile, von denen die letztern zum Theil gelöst, zum Theil bloss beigemengt sind; aber durch ihre Vertheilung und ihre von dem des flüssigen Theiles wenig abweichenden specifischen Gewichte suspendirt bleiben, wenn sie auch oft schon durch Auspressen abgeschieden werden können.

Wenn die Temperatur so niedrig ist, dass der erstarrte Theil der Verbindung eine gewisse, von der Beschaffenheit der Stoffe abhängige Quantität erreicht, so verhält sich das Ganze wie ein fester Körper, der jedoch niemals die Schärfe der Ecken hat, die man sogar an dem weichsten krystallinischen Körper vorfindet; die Flüssigkeit müsste denn in so geringer Menge sein, dass sie nur die Zwischenräume der sich berührenden festen Theile ausfüllte.

Zuweilen wird jedoch eine scheinbare Starrheit auch bei

einer verhältnissmässig sehr geringen Menge des festen Stoffes beobachtet. Diese bildet alsdann ein System von Zellen, die sogar zuweilen krystallinisch sein können, die Flüssigkeit einschliessen und ihr dadurch alle Beweglichkeit rauben. Man findet diese seltsame Form bei Amalgamen, bei Fetten, bekanntlich auch sehr häufig in thierischen und pflanzlichen Organen. Indessen ist sie in der Regel von der wahren Gallert leicht zu unterscheiden.

Wenn die Temperatur steigt, so nimmt der Körper die Eigenschaften des Flüssigen immer mehr an, stellt sich leichter horizontal, sammelt sich in regelmässigen Tropfen und fliesst schneller durch enge Oeffnungen, und zwar tritt diese Zunahme in weit rascherem Verhältnisse ein, als bei homogenen Flüssigkeiten, weil ausser den Ursachen, die auch bei diesen wirken, noch ein Theil des in niedriger Temperatur festen Bestandtheils gelöst und dadurch die Klebrigkeit der Verbindung vermindert wird.

Ist die Temperatur so weit gestiegen, dass die festen Bestandtheile gänzlich geschmolzen oder aufgelöst sind, so verhält sich das Oel wie ein vollkommen flüssiger Körper. Und ist die Temperatur so gesunken, dass alle Theile erstarrt sind, so hat dasselbe alle Eigenschaften eines festen Körpers erlangt. Aber in dem ganzen Intervalle zwischen diesen beiden Temperaturen befindet sich der Körper in einem Uebergangszustande, dessen Character mit der Temperatur wechselt. Ein in den gallertartigen Stoff getauchtes Thermometer steigt und fällt, wenn dieser sich in einer gleichförmigen, wärmeren oder kälteren Umgebung befindet, und zwar allmählich, ohne jene Pausen, welche es bei Körpern zu zeigen pflegt, deren Aggregatzustände sich verändern. Aber dennoch zeigt die Vergleichung seines Ganges mit dem, den es bei denselben Temperaturen in entschieden festen oder flüssigen Körpern zeigen würde, dass der Uebergang der Aggregatzustände auch hier durch die Erscheinungen der latenten Wärme bezeichnet wird; aber da sie sich auf ein grosses Temperatur-Intervall vertheilen, sind sie nicht so auffallend, als bei dem Schmelzen krystallinischer Körper.

Uebrigens bieten die meisten in höherer Temperatur löslicher werdenden Salze ähnliche Erscheinungen dar. Die Geschwindigkeit ihrer Abkühlung steht mit der Menge des aus-

krystallisirenden Salzes im Verhältniss, und dass sie beim Sinken der Temperatur nicht zu Gallert werden, rührt nur von dem hohen specifischen Gewichte der Salze im Verhältniss zur Lösung, und von der Grösse der Krystalle her. Bei schwer löslichen und daher in sehr kleinen Krystallen ausgeschiedenen Körpern, z. B. bei den Präcipitaten von Baryt, Chlorsilber u. v. a. aus ihren Lösungen, bildet sich eine Gallerte, die sich aber gewöhnlich um so schneller klärt, je grösser die niedergeschlagenen Theile sind, und je höher die Temperatur.

Nach ihrer gänzlichen Erstarrung ist es nur dann möglich die Gemengtheile zu unterscheiden, wenn die Abkühlung sehr langsam von Statten ging. Der Bruch wird körnig, blättrig oder fasrig und hat nur in grösseren Massen den Character des Muschligen. Aber wenn die vollständig geschmolzene Masse durch fortwährende Bewegung oder durch die Auflösung selbst sehr gleichförmig geworden war, oder ihr, was die Krystallisation noch wirksamer verhindert, eine geringe Menge eines indifferenten Körpers, z. B. arsenige Säure zum Talg, innig beigemengt wird, und das Ganze dann schnell abgekühlt wird: so wird das Gefüge des nunmehr ganz festen Körpers gleichartig und der Bruch so muschlig, wie im Glase. Man beobachtet dieses auch bei den Fetten; aber bei der Leichtflüssigkeit einiger der verbreitetsten Körper dieser Art ist es schwerer, ein vollkommen erstarrtes Oel, als ein erstarrtes Harz zu finden. Unter diesen, so wie unter den Wachs- und Fettarten haben viele ein Gefüge, in welchem sich keine Spur von Zusammensetzung zeigt; aber sie zerfallen, sobald man sie mit geeigneten chemischen Mitteln behandelt, in ihre mechanischen Gemengtheile. Auch in der Natur werden viele solche Körper vorgefunden und als selbstständige Arten behandelt. Aber unter den Arten, die einige Mineralogen in ihren Compendien aufzählen, möchte kaum der fünfte Theil vor einer strengen Kritik bestehen.

Mit der Gleichförmigkeit des Gefüges hält, wenn sonst der Stoff es erlaubt, die *Durchsichtigkeit* gleichen Schritt. Sie ist ganz unabhängig von der chemischen Homogenität. Eine sehr innige Verbindung verschiedener Harze ist eben so durchsichtig, wie ein einzelner homogener Krystall, und die gewöhnlich bei der Abkühlung eines homogenen Körpers eintretende Krystallisation

welche eine grosse Anzahl unregelmässig gelagerter, aber sonst gleichartiger Krystalle hervorbringt, ist der Durchsichtigkeit eben so feindlich, wie die langsame Abkühlung eines aus mehreren Stoffen zusammengesetzten Körpers, wo die gleichartigen Stoffe sich zu sichtbaren Körnern oder Krystallgruppen vereinigen.

Eine andere Eigenthümlichkeit aller gallertartiger Stoffe besteht in ihrer *Cohärenz*. Sie sind, wenn sie ganz erstarrt sind, so spröde, als sie vorhin geschmeidig waren. Man sieht dieses am Wachs, am Harz, an den Oelen. Man sieht es auch, und zwar auf recht deutliche Weise, an den *Metallen*. Diese sind, wenn sie ungemischt sind, in der Regel sehr geschmeidig. Sie geben der Last, die ihre Gestalt zu verändern sucht, etwas nach, indem die Krystalle, aus denen sie bestehen, sich bleibend verschieben. Sie zerreissen nicht eher, als bis sie in Folge der Last selbst, oder einer früher sie in einen gespannten Zustand versetzenden Bearbeitung diese Fähigkeit verloren haben.

Aber durch einen geringen Zusatz eines andern Stoffes wird diese Geschmeidigkeit sehr vermindert, und zwar um so mehr, je vollständiger die Mischung und je feiner er dadurch vertheilt ist, und wenn der Körper auch schnell abgekühlt wird, so wird sie gänzlich aufgehoben. Er giebt dann einer seine Gestalt ändernden Kraft in vorübergehender Weise wenig nach; die Grenze seiner Elasticität wird sehr beschränkt. In dauernder Weise, und so, dass seine Theile vereinigt bleiben, aber eine andere Lage annähmen, giebt er gar nicht nach. Er zerbricht, sobald die enge Grenze seiner Elasticität überschritten ist.

Dieses Gesetz erleidet keine einzige zuverlässige Ausnahme, Alle Metalle werden auf diese Weise spröde, sogar das so geschmeidige Blei kann durch einen geringen Zusatz von Antimon und anderen Metallen ganz brüchig werden; das Platin durch ein wenig Iridium; das Eisen, das mit einem krystallinischen Gefüge weich ist, wird durch eine kleine Quantität eines anderen Stoffes, etwa $^1/_2$ Procent, ganz spröde. Es ist sogar ziemlich gleichgültig, ob der Zusatz in Silber und Platin, oder in Kohle und Silicium, ja selbst ob er in Schwefel und Phosphor besteht. Es ist offenbar nicht der *Stoff* des Zusatzes, der hier wirkt, es ist nur seine Anwesenheit, welche, indem er die Theile des Hauptkörpers von einander trennt, zugleich die krystallinische

Bildung in hohem Grade erschwert und den Theilen ihre Verschiebbarkeit nimmt.

Es kommt daher weniger auf die Menge, als auf die Vertheilung des Zusatzes an. Wenn sich einer der Bestandtheile oder beide in grossen Stücken vorfinden, so behalten diese ihre Geschmeidigkeit bei, und auch das Ganze vermag unter dem Einflusse fremder Kräfte seine Gestalt theils vorübergehend, theils dauernd zu verändern, ohne dass es nothwendig wäre, dass auch die Berührungspunkte der heterogenen Theile verschoben würden. Aber je grösser die Anzahl dieser Berührungspunkte im Verhältniss zur Grösse der zusammengesetzten Theile wird, desto weniger vermag ein Körper einer bestimmten Veränderung der Gestalt zu widerstehen. Eine Vermehrung des Zusatzes führt daher oftmals eine Verminderung der Härte und Sprödigkeit herbei.

Fast alle diese Verbindungen werden bei einer gewissen Temperatur gallertartig. Das reine Eisen lässt sich nicht schweissen, sondern wie es scheint, erst in einer sehr hohen, die unserer Oefen überschreitenden Temperatur schmelzen. Aber die dem Eisen zugesetzten Stoffe sind entweder für sich leichter flüssig, oder gehen wie die Kohle und das Platin mit dem Eisen eine leichter flüssige Verbindung ein, welche wiederum Eisen auflöst, und dem Ganzen in sehr hoher Temperatur dieselben Eigenschaften giebt, welche Harze und Fette in niedriger haben, sogar das homogene Gefüge und den muschligen Bruch.

Ganz dasselbe wird auch bei den leicht schmelzbaren Legirungen von Zink, Wismuth, Zinn und bei den Amalgamen sogar in der gewöhnlichen Temperatur beobachtet. Legirungen, die sich beim Schmelzen in zwei Schichten absondern, werden, mechanisch gemischt und abgekühlt, zu einer klebrigen Masse. Sie verhalten sich in allen diesen Beziehungen vollkommen wie die gewöhnlichen Wasser- oder Fettgallerte.

Das Quecksilber hat, wenn es rein ist, keine Spur von Klebrigkeit. Aber ein Zusatz von $^1/_{10000}$ Platin oder Silber reicht schon hin, ihm seine Leichtflüssigkeit zu nehmen, und einige Procente, um ihm das Ansehen eines festen Körpers zu geben, aus dem sich jedoch der feste Bestandtheil leicht auspressen lässt. Die grösstentheils aus Quecksilber-Tröpfchen bestehende Membran an der Oberfläche des nicht ganz reinen Quecksilbers vermag

einen Druck von mehreren Zoll Quecksilber zu tragen, und die ebenfalls aus flüssigen Quecksilber- und Oeltheilen, vielleicht mit sehr geringem Zusatz eines festen Quecksilberoxydes oder Fettes bestehenden Salben sind ebenfalls festen Körpern ähnlich.

Zu diesen Stoffen gehören auch die gewöhnlichen, zu häuslichen und optischen Zwecken verwendeten *Gläser*.

Ihr Gefüge hat ganz den oben angegebenen Character. Es ist homogen und daher, wo der Stoff es erlaubt, durchsichtig. Der Bruch ist muschlig und ohne Spur von Krystallisation. Das gespannte, durch schnelle Abkühlung entstandene Gefüge, weit entfernt, eine Annäherung zur Krystallisation zu sein, tritt vielmehr unter Umständen ein, welche jedes Zeichen von Krystallisation am vollständigsten ausschliessen.

Die Gläser sind also den Harzen und Fetten in allen diesen Beziehungen gleich. Wie diese fangen sie an, bei steigender Temperatur zu erweichen, halbflüssig zu werden und endlich fast ganz zu zerfliessen. Aber der Schauplatz dieser Metamorphose beginnt erst in einer Temperatur, bei welcher die Fette und Harze schon zerstört sind, und erreicht in vielen Glasarten sogar in der höchsten Weissglühhitze noch nicht ihr Ziel, indem sie auch dann noch eine gewisse Klebrigkeit behalten. Eine mikroskopische Untersuchung der Bedingungen dieser Umwandlung ist daher unmöglich, aber die lange Dauer derselben verstattet bei einigen ihrer Momente eine genauere Beobachtung, als bei jenen Stoffen organischen Ursprungs.

Der Uebergang aus dem starren in den weichen Zustand besteht nicht in einer Geschmeidigkeit, wie man sie bei Metallen findet, sondern das Glas bleibt bis zu einer gewissen Temperatur völlig spröde, dann wird es nicht geschmeidig, sondern weich, und verändert seine Gestalt nicht bloss unter dem Einfluss eines äusseren Druckes, sondern durch eine der Synaphie, d. h. der Cohäsion der flüssigen Theile gegeneinander verwandte Kraft. Die Ecken runden sich, was der geschmeidigste feste Körper niemals thun würde, ab, und die Leichtigkeit, mit der dieses geschieht, steigt allmählich bis zur höchsten erreichbaren Temperatur, oder bis alles flüssig geworden ist.

Alle Erscheinungen verhalten sich wie in einem Körper, bei dem ein Bestandtheil in einer verhältnissmässig niederen Temperatur schmilzt, aber durch die Adhäsion der benachbarten

festen Theile und sein mit dem der Hauptmasse fast übereinstimmendes specifisches Gewicht verhindert wird, sich an der Oberfläche oder dem Boden zu sammeln. Mit dem Steigen der Temperatur löst sich der feste Theil mehr und mehr in dem flüssigen auf, das übrige bleibt suspendirt, bis endlich in einer sehr hohen, dem Schmelzpunkte der Kieselerde nahen Temperatur alle festen Bestandtheile aufgelöst sind, und das Ganze also zur Flüssigkeit geworden ist.

Jener Auffassung entspricht auch vollkommen die Zusammensetzung der Glasarten. Diese bestehen aus Silicaten von Kali, Natron, Kalk oder Blei, denen gewöhnlich noch einige Procente kieselsaure Metalle und Erden, besonders Thonerde, zugesetzt werden, also aus isomorphen und beteromorphen Verbindungen in sehr mannichfaltigen Verhältnissen. Die praktisch brauchbaren Gläser, d. h. die durchsichtigen und beständigen, sind sämmtlich sehr gemischt und niemals unter eine einfache chemische Formel zu bringen. Man findet in den gefärbten Glasarten sogar oft Oxyde ued regulinische Metalle; aber alles bildet ein durchsichtiges, also homogenes Ganze, in welchem durch kein optisches Hülfsmittel ein einziger Theil zu erkennen ist.

Die Gläser haben in der Säure 4—6 mal so viel Sauerstoff, als in der Basis. Auch dieses Verhältniss ist sehr schwankend, und ein Mischungsgewicht Kieselerde mehr oder weniger bringt keine wesentliche Veränderung in dem Gefüge der Gläser hervor. Sie verhalten sich mehr wie Auflösungen von Kieselerde in Kali, Natron und Kalk, oder in einfachen Silicaten dieser Basen, als wie selbstständige Verbindungen. Die in der Natur oder im Hüttenprocess erzeugten einfachen kieselsauren Basen haben für die Sauerstoffmenge ihrer beiden Bestandtheile bloss die Verhältnisse 1 : 1 oder 1 : 2; aber 1 : 3 ist schon nicht ganz sicher, jedenfalls sehr selten. Auch kieselsaure Salze mit *einer* Basis kommen in jener Sättigungsstufe weder als Krystalle noch als brauchbare Gläser vor. Sie bedürfen jener Mischung, um durchsichtig zu werden, obgleich eine Mischung sogar isomorpher und sehr durchsichtiger Bestandtheile nur undurchsichtige Krystalle hervorzubringen vermag. Sollten wirklich die Gläser zu ihrem Bestehen eine Mischung verlangen, welche bei Krystallen gerade die entgegengesetzte Wirkung hervorbringen würde?

Auch sind alle diese Glasarten sehr unbeständig. Die spröde,

harte, von Säuren und Alkalien fast unangreifbare Masse hält sich zwar in allen Temperaturen, in denen das Glas sich nicht erweicht, ganz gut, obgleich auch hier zuweilen schon eine Trennung der Kieselerde von den Basen eintritt. Aber sobald die Masse erweicht ist, beginnt selbst ohne Zutritt eines fremden Körpers ein Umwandlungs-Process, der um so lebhafter ist, je höher die Temperatur steigt. Das Glas ist selbst in der höchsten Temperatur, die man bei seiner Bereitung anwendet, selten vollkommen flüssig. Es ist etwas klebrig, d. h. wenn wir das Glas nach Art andrer Gallerte betrachten, es schweben in der flüssigen Masse noch feste Theile, vermuthlich Kieselerde, in sehr feiner Vertheilung. In dieser halbflüssigen Masse suchen sich die Bestandtheile nach ihrem specifischen Gewichte zu lagern. Es bilden sich Strömungen und Schichten von ungleicher Dichtigkeit, die, wenn sie nicht durch beständiges Rühren beseitigt werden, das Glas zu optischen Zwecken unbrauchbar machen. In den gewöhnlichen Gläsern, in denen die Basen hauptsächlich aus Kali, Natron und Kalk bestehen, deren specifische Gewichte von einander und der Kieselerde wenig verschieden sind, macht dieses keine grosse Schwierigkeit. Aber in dem Flintglase, wo der Kalk und zum Theil auch das Alkali durch Bleioxyd ersetzt ist, dessen specifisches Gewicht das 4fache der Kieselerde ist, (9,50 : 2,20, die Kieselerde als Opalmasse genommen), ist es sehr schwierig, fussgrosse Stücke zu erlangen, die von jenen Streifen frei sind, und zu grossen achromatischen Linsen verwendet werden können.

In chemisch einfachen Körpern und sogar in Lösungen findet eine solche Trennung der Bestandtheile nach der Schwere nicht statt. Salzlösungen z. B. sondern sich, wenn sie einmal ein Ganzes bilden, nicht mehr in Schichten von ungleicher Sättigung ab.

Wenn die Temperatur der Glasmasse sinkt, so wird die Beweglichkeit in ihr vermindert. Aber trotz dem findet eine Sonderung der Bestandtheile statt, welche, wenn die Abkühlung langsam von Statten geht, das Ganze zu einem undurchsichtigen Aggregate von Fasern und Körnern macht.

Vielleicht ist damit auch eine chemische Veränderung verbunden. Aber die Erscheinungen finden auch schon durch den *gewöhnlichen* Krystallisations-Process ihre vollständige Erklärung.

Man kann bei allen Lösungen, die in einer höheren Temperatur gesättigt sind, die Beobachtung machen, dass sich bei schneller Abkühlung viele, aber kleine Krystalle absetzen, indem der Krystallisations-Process an sehr vielen Punkten anfängt; bei langsamer Abkühlung dagegen die neu ausgeschiedenen Theile sich an die bereits gebildeten ansetzen, und die Krystalle grösser werden. Man kann auf diese Weise Körper, die zollgrosse Krystalle zu liefern pflegen, in mikroskopischen erlangen, und wo sie, wie bei schwerlöslichen Körpern mikroskopisch sind, sie durch schnelle Abkühlung ganz unkenntlich machen. So ist es auch bei dem Glase. Wo sich bei raschem Erkalten die Krystalle in grosser Anzahl, aber in sehr kleinen Individuen ausscheiden und in der übrigen, fast gleichen Flüssigkeit suspendirt erhalten, da fügen sich, wenn die Erkaltung langsam ist, die ausscheidenden Theile parallel oder zwillingsartig an die früher gebildeten an. Die Krystalle breiten sich bald zu deutlichen Stäben und Körnern aus, bald, und dieses häufiger, setzen sie sich, ganz wie in wässrigen oder öligen Lösungen, in Dendriten verschiedener Art an. Durch die Grösse der Krystalle erlangt das Ganze ein körniges oder fasriges Gefüge und wird undurchsichtig.

Dass die ausgeschiedenen Krystalle minder schmelzbar und spröde sind, wie die Glasmasse, ist natürlich. Uebrigens ist es bei der nahen Uebereinstimmung in den chemischen und physischen Eigenschaften aller dieser Silicate schwer, die Krystalle rein zu erlangen. Alle Analysen werden daher an sehr gemischten Producten angestellt und geben, wie alle übrigen Hüttenproducte, nur in äusserst seltenen Fällen brauchbare chemische Formeln.

Dieser Ausscheidungsprocess im Glase dauert fort, so lange es noch weich ist, d. h. bis auch der leichtflüssigste Bestandtheil erstarrt ist, und die Masse je nach der Geschwindigkeit ihrer Abkühlung, bald das Gefüge eines Porcellans oder Steines, bald das des reinen Glases zeigt.

Alle Erscheinungen des Glases stimmen daher mit der Ansicht überein, dass es sich von den Körpern mit zusammengesetztem Gefüge nur durch den räumlichen Umfang der Bestandtheile unterscheide. Sind diese dort mit dem blossen Auge oder dem Mikroskope zu erkennen, so sind sie hier so fein, dass das

Licht sich ihnen gegenüber wie zu den Rauhheiten der Oberfläche der polirten Körper verhält. Es ist bekannt, dass Kieselerde oft in Theilen von solcher Kleinheit ausgeschieden wird, dass sie durch das Filtrum gehen. In den Umwandlungen, die es in Folge des Temperaturwechsels erleidet, wiederholen sich *alle* die Erscheinungen, die wir oben bei den zusammengesetzten Körpern und bei den Harzen und Fetten gefunden haben: die Halbflüssigkeit, die allmählich abnimmt, wenn die Temperatur sinkt, die krystallinische Bildung bei langsamer Abkühlung, der glasige Zustand und die Sprödigkeit bei rascher Abkühlung. Eine Erscheinung, welche es nothwendig machte, eine wirkliche Amorphie anzunehmen, ist nicht vorhanden. Das Ganze mag amorph erscheinen und alle Eigenschaften eines homogenen Körpers haben; aber dennoch bestehen die Gläser, wie die Körper mit zusammengesetztem Gefüge und wie Fett und Harz, aus kleinen, aber im Vergleich zu der Grösse der Molekule, wie die Atomen-Theorie sie verlangt, immer noch sehr grossen krystallinischen Theilen.

Es giebt jedoch eine Anzahl glasartiger Körper, bei denen diese Erklärung nicht zulässig erscheint. Schwefel, Selen, Phosphor und mehrere zusammengesetzte Körper, bei denen sich keine Spur einer fremden Beimengung nachweisen lässt, haben ein eben so vollkommenes, glasartiges Gefüge, wie die kieselhaltigen Gläser selbst. Ihr Bruch ist muschlig und gleichförmig, und ihre Durchsichtigkeit, wenn der Stoff es erlaubt, zuweilen so vollkommen wie im reinsten Glase. Erhitzt werden sie gallertartig und gehen durch alle Stufen der Weichheit in den flüssigen Zustand über. Aus diesem rasch erkaltet, werden sie wieder zum Glase; langsam abkühlend, nehmen sie wie dieses eine krystallinische Struktur und mit dieser auch andere physische und chemische Eigenschaften an. Denn die amorphen Körper sind, wie man meint, specifisch leichter, schmelzen in niedrigeren Temperaturen, lösen sich in Flüssigkeiten leichter auf und werden von chemisch wirkenden Stoffen leichter angegriffen, als die Krystalle, in die sie sich bei langsamer Abkühlung verwandeln.

Einige dieser Unterschiede können eine Folge des Gefüges

sein, das auch in Aggregaten von Krystallen, wenn diese nur sehr klein sind, glasartig und mit muschligem Bruch und Durchsichtigkeit verbunden ist. Durch die kleinen Zwischenräume der Individuen wird nicht nur das Ganze, sondern sogar das feinste, auf mechanischem Wege bereitete Pulver specifisch leichter, und die in das Innere dringenden Flüssigkeiten finden eine grössere Oberfläche, und bringen eine stärkere Wirkung hervor. Aber bei den meisten Körpern dieser Art finden sich auch Abweichungen in dem Einflusse des Lichtes und der Wärme, die von dem Gefüge unabhängig sind. Diese, so wie die Art und der Umfang der chemischen Unterschiede lassen keinen Zweifel, dass in diesem Falle der amorph und der krystallinisch erscheinende Körper, ungeachtet ihrer elementaren Uebereinstimmung, chemisch differente Stoffe sind.

Sie sind also *allotropisch* und unterscheiden sich von der Mehrzahl derselben bloss dadurch, dass bei diesen alle Glieder einer Gruppe krystallinisch sind, während bei jenen eines derselben amorph wäre. Da jedoch sämmtliche Erscheinungen der sogenannten amorphen Körper anderer Klassen sich vollständig, ohne die Annahme einer wahren Amorphie, erklären lassen, so gilt es die Frage, ob es nicht auch hier möglich sei, den krystallinischen Zustand, ohne welchen nach den oben entwickelten Ansichten die Festigkeit undenkbar ist, mit dem Dasein eines glasartigen Gefüges und der Erweichung in höherer Temperatur zu vereinigen.

Zuvor einige Bemerkungen über die Allotropie. Die isomeren Substanzen sind in jeder Beziehung als selbständige Stoffe anzusehen, die bloss in mehreren, von der elementaren Zusammensetzung abhängigen Eigenschaften mit einander verwandt sind. Jeder dieser Körper hat die gewöhnlichen Aggregatzustände, von denen die gasförmigen, deren man bei den Kohlenwasserstoffen mehrere beobachten kann, in der Regel verschiedene, in dem Verhältniss einfacher Zahlen stehende specifische Gewichte haben. Bei den festen und flüssigen beträgt der Unterschied der specifischen Gewichte etwa $^1/_8$ bis $^1/_{10}$ des Ganzen, selten mehr. Sie lösen sich in Flüssigkeiten in ungleichen Verhältnissen auf, und scheiden in der Regel durch Abdampfung oder Abkühlung unverändert aus. Sie haben verschiedene Wärme-Capacitäten und entwickeln oder absorbiren

bei ihren Verbindungen mit andern Stoffen, wenn sich dadurch dasselbe Product bildet, ungleiche Mengen Wärme.

Um die verschiedenen allotropischen Zustände zu bezeichnen, werde ich nach der früher von mir vorgeschlagenen und jetzt oft angewendeten Weise, die griechischen Buchstaben hinter das chemische Zeichen des Körpers setzen und zwar α für den Körper mit der geringsten Wärmemenge, β für den nächst folgenden; so dass $M\alpha$, $M\beta$, $M\gamma$ die Zeichen allotropischer Körper sind, von denen $M\alpha$ Wärme bindet, wenn es in $M\beta$ übergeht, und dieses wiederum, wenn es in $M\gamma$ übergeht Wir wollen ferner der Kürze wegen den Zustand $M\alpha$ den niedrigsten, $M\gamma$ den höchsten unter diesen dreien nennen, ohne damit irgend eine Entwickelungsstufe bezeichnen zu wollen. Das Characteristische dieser allotropischen Körper besteht in ihrer Verwandlung in einander, und auf dieser beruht auch, wie sich ergeben wird, die bei ihnen zuweilen beobachtete Amorphie.

Die Erscheinungen, welche den Uebergang einer Form in die andere begleiten, sind jedoch so verwickelt und dem Anscheine nach widersprechend, dass man sich nicht wundern darf, wenn sie von den Beobachtern falsch gedeutet wurden. Die folgende Auffassung derselben beruht auf vielen, theils mikroskopischen, theils mit dem Thermometer angestellten Beobachtungen, deren genaue Beschreibung ich mir vorbehalte. Sie stimmt mit dem Resultate meiner älteren Arbeiten über die Amorphie und Isomerie in allen wesentlichen Punkten überein*).

Die Bedingungen, unter denen die Umwandlung stattfindet, haben im Allgemeinen grosse Aehnlichkeit mit denen beim Frieren und Schmelzen. Es ist bekannt, dass ein fester Körper seine Schmelztemperatur niemals überschreiten kann, dass er aber im flüssigen Zustande sich unterhalb dieser Grenze nicht nur erhalten, sondern auch bilden kann.

Aehnliches ist auch bei der Allotropie. Für jedes Isomere, z. B. $M\alpha$, giebt es eine Grenz-Temperatur, die so sein mag, die es nicht überschreiten kann. Bis auf diese erwärmt,

*) Siehe Jahresbericht der schles. vaterländ. Gesellschaft 1837, März. S. 38 und daraus Erdmann J. f. pr. Chemie 1839. XXI.
Poggend. Ann. 1837. XL. 447. Ueber den Salpeter u. a. m.

geht es *sogleich* in ein anderes, etwa Mβ, über. Dieses hat wiederum eine Grenz-Temperatur tβ, über die hinaus es nicht bestehen kann. Aber unterhalb der oberen Grenze von Mα kann Mβ, wenn es einmal gebildet ist, sich nicht nur erhalten, sondern es entsteht auch, fest, flüssig und vermuthlich auch als Gas, theils aus chemischen Verbindungen, theils aus Auflösungen. Wenn also ein Körper *drei* allotropische Isomere hat, so können in Temperaturen unterhalb tα alle *drei* bestehen, zwischen tα und tβ ihrer *zwei* und oberhalb tβ nur *einer*.

Indessen ist ein Isomeres, etwa Mβ, unterhalb seiner unteren Grenz-Temperatur tα in einem labilen Zustande, indem es unter gewissen Bedingungen in Mα, die bei dieser Temperatur stabile Form überzugehen strebt.

Diese bestehen beim Erstarren einer überschmolzenen oder übersättigten Flüssigkeit in der Berührung mit einem noch nicht von ihr benetzten Körper, der alsdann, je nach seiner Beschaffenheit mehr oder weniger entscheidend wirkt. Am wirksamsten ist die Berührung mit einem Krystall des festen Körpers selbst, welcher auch nicht die kleinste Ueberschmelzung in dem berührten Theile duldet.

Bei der Allotropie ist die Berührung der labilen Form Mβ mit der bei der Temperatur der Beobachtung normalen Mα, ebenfalls das sicherste Mittel, die Umwandlung zu bewirken, die dann natürlich stetig fortschreitet und erst mit der Vollendung derselben aufhört. Aber sie tritt auch, wie das Erstarren eines überschmolzenen Körpers, durch Erschütterung und andere Umstände ein, die um so entscheidender zu sein pflegen, je weiter sich Mβ unterhalb der Grenztemperatur tα abgekühlt hat.

Sobald die Umwandlung beginnt, treten auch hier Erscheinungen der latenten Wärme ein. Die Temperatur, die in dem sich abkühlenden Körper Mβ regelmässig sank, bleibt, sobald der Process bei der Grenztemperatur tα selbst stattfindet, stationär, oder wenn er unterhalb derselben anfing, steigt sie zuweilen auf tα und bleibt hier stehen, bis die Umwandlung vollendet ist, und beginnt dann erst von Neuem zu sinken.

Indessen ist der Fortgang selten so einfach. Die Umwandlung beginnt oft so tief unterhalb der Grenztemperatur tα, dass die dabei frei werdende Wärme nicht hinreicht, den Körper bis auf tα zu erwärmen, oder was noch gewöhnlicher ist,

die Umwandlung schreitet so langsam durch die Masse fort, dass die entwickelte Wärme nicht einmal im Stande ist, den Verlusten, die der Körper durch die gewöhnliche Ausstrahlung und Ableitung erleidet, zu begegnen; und die Umwandlung schreitet unter steter Abkühlung fort, ohne einen wahrnehmbaren Einfluss auf die Temperatur auszuüben.

Die Erscheinungen bei der Umwandlung allotropischer Körper hängen also vornehmlich von der Geschwindigkeit derselben ab; aber diese ist hauptsächlich eine Function der Temperatur. Je höher diese ist, desto rascher schreitet diese, wie jede andere Thätigkeit der Molecularkräfte fort, sobald sie einmal eingetreten ist. Aber andererseits wird der labile Zustand eines Körpers Mβ um so leichter aufgehoben, je weiter er sich von der Grenz-Temperatur entfernt hat. Die Umwandlung tritt also um so leichter ein, je niedriger die Temperatur ist, und schreitet um so rascher fort, je höher sie innerhalb gewisser Grenzen ist. Daher die seltsame Erscheinung, dass z. B. beim Schwefel, wo die Grenz-Temperatur von Sα und Sβ etwa 110° ist, sich Sβ um so rascher in Sα umsetzt, je höher die Temperatur ist, am stärksten, wenn sie 110° sehr nahe steht, dass aber bei 111° selbst sich alles wiederum in Sβ zurück verwandelt.

Der kleinste Temperaturwechsel kann daher in diesem Falle die grössten Veränderungen in der Bildung der Körper hervorbringen. Das durch die Umwandlung bei 110° entstandene Sβ kann nun in niedrigerer Temperatur sehr leicht unverändert bleiben, aber je niedriger sie geworden ist, desto leichter tritt eine Umwandlung in Sα ein, und diese, die bei der unmittelbaren Nähe des Schmelzpunktes sich fast augenblicklich über einen mehrere Linien grossen Raum verbreitet, bedarf bei einer etwas niedrigeren Temperatur mehrere Minuten, und wenn Sβ erstarrt und abgekühlt ist, so können Jahre darüber hingehen, ehe ein wenige Grammen wiegendes Stück sich gänzlich in das bei dieser Temperatur normale Sα umgesetzt hat.

Der Schwefel hat *drei,* vielleicht *vier* solcher Zustände und ist ein so schlechter Wärmeleiter, dass einige Linien von einander entfernte Stellen um 100—200° von einander abweichen. Wenn man ihn daher in einem Kolben von etwa 2 Zoll Durchmesser bei verschiedenen Temperaturen beobachtet, so hat man zu *gleicher* Zeit die verschiedensten, einander scheinbar widerspre-

chenden Processe vor Augen. Eine Anzahl kleiner, unter dem Mikroskope erkaltender Tröpfchen zeigt gewöhnlich schon Veränderungen sehr verschiedener Art, welche durch die starken Ueberschmelzungen, deren der Schwefel fähig ist, noch verwickelter werden, indem hier nicht nur mehrere Schwefelformen, sondern auch bei jeder Form zwei Aggregat-Zustände unter stetem Wechsel von Farbe, Gestalt und Gefüge in einander übergehen.

Wenn der Schwefel, dessen Cohäsionskräfte schwach, und dessen Theile auch in der Kälte noch verhältnissmässig beweglich sind, Jahre bedarf, um den in gewöhnlicher Temperatur normalen Zustand zu erlangen, obgleich diese nur etwa 90°—100° unterhalb der Grenz-Temperatur liegt: so wird man über die kaum merklichen Fortschritte, welche die Verwandlung bei cohärenteren Körpern macht, nicht erstaunen können.

Bei dem härteren Kalkspathe, wo die Grenz-Temperatur der Glühhitze, d. h. etwa 600° C., nahe ist, wird die Umgestaltung in gewöhnlicher Temperatur fast nur bei Auflösungen beobachtet. Bei der Kieselerde, deren Grenz-Temperatur in den stärksten Hitzegraden liegt, die man künstlich hervorbringen kann, ist die Wirkung in gewöhnlicher Temperatur völlig unmerklich, und es bedarf einer schon starken Wärme, ehe die Umwandlung bemerklich wird.

Ein der Allotropie fähiger Körper, der durch Abkühlung aus dem Bereich einer höheren Form in die einer niederen übergegangen ist, wird daher nur dann homogen sein, wenn er entweder vor der Umwandlung geschützt war, oder diese vollendet ist. Aber dieses tritt gewöhnlich erst nach längerer Zeit ein, und jenes ist nur selten und um so schwieriger zu erlangen, je grösser die Menge des Stoffes ist. Bei Schwefelmassen in Kolben von zwei Zoll Durchmesser ist es mir zuweilen geglückt, die Abkühlung von 300° an bis in die Nähe von 100° langsam, ohne Veränderung zu bewirken; aber gewöhnlich beginnt die Umsetzung schon gleich nachdem der Stoff die Grenz-Temperatur überschritten hat, und dauert, wenn auch mit abnehmender Geschwindigkeit, bis zur Erstarrung und während derselben fort. So lange sie noch nicht vollendet ist, bleibt der Körper ein Gemeng zweier oder mehrerer Substanzen, die un-

geachtet ihrer elementaren Uebereinstimmung, sich ganz so verhalten, wie zwei verschiedene Körper.

Wenn die Erkaltung der in hoher Temperatur gebildeten allotropischen Form rasch von Statten geht, so wird in der Regel nur ein kleiner Theil umgewandelt. Ein schnell abgekühltes Sγ enthält auch in gewöhnlichen Temperaturen nur einen geringen in Sβ oder Sα umgewandelten Antheil. Aber dieser reicht hin, um, wie jede andere Beimengung, die Bildung deutlicher Krystalle zu verhindern. Sogar homogene, zur Krystallisation sehr geneigte Körper pflegen, wenn sie geschmolzen und schnell abgekühlt werden, keine deutliche Krystalle zu geben. Tritt aber noch eine fremde Substanz hinzu, die sich zwischen die gleichartigen Theile des Hauptkörpers legt, so geht zuweilen jede Spur von Krystallisation verloren. Wir haben oben den Einfluss kleiner Beimengungen von Kohle zu Eisen, arseniger Säure zu Talg angeführt. Ein kleiner Zusatz von Rauschgelb As_2S_3 zu Realgar, As_2S_2 giebt, wie Hausmann anführt, diesem sonst zur Krystallisation sehr geneigten Körper ein ganz amorphes Ansehen.

Auf gleiche Weise wirkt nun ein geringer Zusatz eines allotropischen Körpers. Das Gefüge wird dem Ansehen nach amorph, der Bruch muschlig. Beim Erwärmen oder Erkalten tritt die Erstarrung oder Schmelzung zu gleicher Zeit ein, oder es bleibt ein überschmolzener Theil der einen Form einem erstarrten der anderen Form beigemengt, und es treten alle Erscheinungen ein, die wir bei Fetten in niederer, bei den Glasarten in hoher Temperatur kennen gelernt haben.

Bei den allotropischen Körpern sind also nicht bloss alle der Deutlichkeit der krystallinischen Bildung entgegenstehenden Ursachen eben sowohl vorhanden, wie bei anderen Körpern; sondern es tritt noch der ihnen eigenthümliche Umstand hinzu, dass sie keines fremden Zusatzes bedürfen, und dass der Wechsel der Temperatur allein stets hinreichend ist, um ein fremdartiges Element zu erzeugen, das auf die Entwickelung der krystallinischen Structur höchst nachtheilig einwirkt, und die erkalteten Stoffe spröde und glasartig, die erwärmten zäh und weich zu machen strebt.

Zur Erläuterung der Verhältnisse der allotropischen Formen

gegen einander will ich eine kurze Characteristik von einigen derselben geben.

Schwefel.

Sα. Specifisches Gewicht 2,07. Deville.
Krystallform, isoklinisch (zweigliedrig).
Fast farblos in Tropfen, in Krystallen blassgelb.

Sβ. Specifisches Gewicht 1,96. Deville.
Krystallform monoklinisch (zwei und eingliedrig).
Gelb, schmilzt 111° etwa.
Grenz-Temperatur tα = 110°.

Sγ. Spec. Gewicht 1,91 etwa. Deville.
Krystallform undeutlich; erstarrt aber krystallinisch.
Roth.
Grenz-Temperatur tβ etwa 260°.

Sδ. Spec. Gewicht grösser, als im geschmolzenen Schwefel.
Schwarze Körner, in dem rothen Sγ grün erscheinend.
Diese Form ist noch nicht genügend untersucht.

Sα kann niemals schmelzen, da es, ehe es die Schmelztemperatur erreicht, zerstört ist. Aber überschmolzen bildet es sich in fast wasserhellen Tropfen, sowohl durch Praecipitation als Sublimation, in Temperaturen von 40—80° und erhält sich noch unter 0°.

Sγ wird in höheren Temperaturen vermuthlich durch Beimengung von Sδ, in niederen durch Sβ und Sα gallertartig. Für sich ist's vollkommen flüssig oder fest. Dass auch Sγ ein krystallinisches Gefüge hat, erkennt man bei der Auflösung des schnell erkalteten Stoffes unter dem Mikroskope, wobei die verschiedenen Schwefelarten ungleich angegriffen werden und dadurch, wie Fette und andere zusammengeschmolzene, heterogene Körper, in ihre krystallinischen Bestandtheile zerlegt werden. Ueberhaupt zeigt der Schwefel niemals ein vollkommen glasartiges Gefüge; er ist immer krystallinisch.

Sδ entsteht im geschmolzenen Schwefel als schwarze, mikroskopische Körner, fast unlöslich in den meisten gewöhnlichen Auflösungsmitteln des Schwefels, schmilzt und verdampft nicht in der höchsten Temperatur, die ich auf Glasplatten hervorbringen konnte, verbindet sich aber leicht mit Kali. Ich habe von ihm schon in meiner oben erwähnten Abhandlung gesprochen.

Neulich hat Schrötter einiges über ihn mitgetheilt; seine Beschaffenheit ist jedoch noch sehr wenig bekannt.

Alle Uebergänge sind mit Erscheinungen einer latenten Wärme verbunden, deren Menge der Liquefactions-Wärme des Schwefels nahe kommt.

In der Nähe von 200° entwickelt sich ein Dampf, dessen Elasticität grösser ist, als die der Atmosphäre, also viele hundert Male grösser, als die des gewöhnlichen Schwefeldampfes bei gleicher Temperatur sein würde. Vielleicht entspricht das specifische Gewicht desselben dem Mischungsgewichte, mit welchem der Schwefel in seine wichtigsten Verbindungen eingeht, besser, als das ungewöhnlich hohe specifische Gewicht des bisher untersuchten Schwefeldampfes.

Selen.

Seα. Spec. Gew. 4,80. Schaffgotsch.
Krystallinisch, körnig.
Bleigrau; schmilzt etwa 217°. Hittorff.

Seβ. Spec. Gew. 4,28. Schaffgotsch.
Krystallinische Stäbe.
Roth, durch Erwärmen dunkler werdend.
tα höher als 217°

Ich habe sowohl durch Niederschlag aus Lösungen, als durch Sublimation Krystalle erlangt, aber freilich nur mikroskopische, isoklinische oder monoklinische Stäbe. Die letzten sind Seβ.

Seβ überschmilzt leicht und verwandelt sich durch Abkühlen einer sehr stark erhitzten Masse z. Th. in Seα und wird dadurch zähe, aber darum nicht amorph.

Seβ ist in Schwefelsäure löslicher, als Seα.

Vermuthlich hat Selen noch andere Stufen der Allotropie.

Phosphor.

Pα. Spec. Gewicht 2,11. Schrötter.
Erdig, glasartig.
Roth, noch nicht geschmolzen.

Pβ. Spec. Gewicht 1,84. Schrötter.
Krystallform tesseral.
Fast farblos, schmilzt 445°, siedet 299°.
Grenz-Temperatur tα = 260° etwa.

Pα ist sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln des Phosphors. Es bildet sich nach Schrötter bei 250° rascher, als in niederer Temperatur, während es sich schon bei 260° verwandelt.

Der amorphe Phosphor Pα ist in der Regel erdig, d. h. er besteht aus feinen, unstreitig krystallinischen Theilen, die aber in hoher Temperatur, vielleicht unter dem Einfluss von beigemengten Pα, zuweilen zu einem glasartigen Körper zusammenbacken.

Die amorph erscheinende Form ist, was sonst selten ist, schwerer und weniger schmelzbar und löslich, als die krystallinische. Indessen findet sich dasselbe vermuthlich auch bei dem Schwefel Sδ.

Es ist seltsam, dass der gewöhnliche Phosphor Pβ für niedrige Temperaturen eigentlich nicht normal ist; aber die Erscheinungen lassen darüber keinen Zweifel. Seine Verwandlung in Pα wird durch die Wärme und durch das Licht beschleunigt. Das Licht vermehrt also ebenfalls die Beweglichkeit der Theile eines festen Körpers. Auch bei dem Schwefel soll das Licht auf diese Weise wirken.

Kohlenstoff.

Cα. Diamant. Spec. Gewicht 3,50.
Krystallform; tesseral, tetraëdrisch.
Farblos.

Cβ. Graphit. Spec. Gewicht 2,27.
Krystallform, hexagonal.
Schwarz.

tα ist die Temperatur zwischen den Polen einer starken galvanischen Säule. Diese Angaben stützen sich zum Theil auf Despretz's Beobachtungen, dass sich der Diamant in hoher Temperatur in Graphit verwandelt. Diamant ist also ein in niedriger Temperatur normaler Kohlenstoff, was nicht ohne Interesse für die Entstehungsgeschichte desselben ist.

Die gewöhnliche Kohle scheint nach ihrer Härte und specifischen Wärme ein Gemenge beider zu sein, in dem aber der Graphit überwiegt, und das sich in hoher Temperatur zu grösseren Krystall-Individuen und dadurch zu grösserer Härte und electrischer und thermischer Leitungsfähigkeit zusammenzieht.

Diamant verhält sich zu Graphit ungefähr wie Quarz zu Opal.

Arsenige Säure (150 As, 48 O).

$As_2O_3\alpha$ Spec. Gewicht 3,72. Karsten.
Krystallform, tesseral.

$As_2O_3\beta$ Spec. Gew. 3,70. Royer und Dumas.
Glasartig und krystallinisch.
Grenztemperatur, unterhalb derjenigen, bei welcher die krystallinische Säure leicht sublimirt.

Die Säure bildet sich bei schneller Abkühlung mit glasartigem Gefüge. Wenn man sie zwischen zwei Glasplatten sublimiren lässt, so entsteht auf der oberen, kälteren Platte die gewöhnliche, oktaëdrisch krystallisirte Säure; auf der unteren, heisseren, bildet sie sich in anderen tafelförmigen Krystallen. Auch auf der oberen Platte sublimirt sie sich zuweilen in Nadeln, die vielleicht die Form des Weissspiessglanzes haben.

Das Arsenikglas β ist daher wahrscheinlich in seiner Hauptmasse dem isoklinischen Sb_2O_3 gleich und nur entweder durch Schmelzen oder durch einen kleinen Zusatz von α, der in niederer Temperatur dazu trat, glasartig geworden.

Die Verwandlung von β in α bringt, nach H. Rose, Lichterscheinungen hervor. Dieses Licht, das natürlich keine Beziehung zur Amorphie als solcher haben kann, ist unstreitig der Wärme aequivalent, welche jede höhere Form entwickelt, wenn sie in eine niedere übergeht.

Kieselerde.

$\ddot{S}i\alpha$ *Quarz.* Spec. Gew. 2,67.

$\ddot{S}i\beta$ *Opal.* Spec. Gew. 2,22 Schaffgotsch. Amorph.

Der Quarz geht in der höchsten Temperatur, die man im Oxy-Hydrogen-Gebläse oder in dem Lichtbogen einer grossen galvanischen Säule hervorbringen kann, in den Opal über.

Der Opal und der Quarz entstehen beide sowohl in niedriger Temperatur, als in denen unserer Hüttenöfen und vieler geologischer Processe; aber je höher die Temperatur innerhalb gewisser Grenzen, desto leichter bildet sich die Quarzmasse. Unter den aus Kieselerde bestehenden Mineralien sind viele bloss

eine räumliche Verbindung von Opal und Quarz, welche aus den oben angegebenen Ursachen Jahrtausende unverändert neben einander liegen können. Quarzmasse in Opalformen kann in einer verhältnissmässig geringen Hitze etwa auf dieselbe Weise entstehen, wie arsenige Säure in kleinen Oktaëdern in dem äussern Umrisse von Gestalten, in welchen die glasige Säure zu brechen pflegt. In der That hat man Hyalithe gefunden, die ganz aus mikroskopischen Quarzkrystallen bestanden. Aber die Umwandlung von Quarz in Opalmasse oder die Pseudomorphose vom Opal nach Quarz setzen eine sehr hohe, schwer zu erlangende Temperatur voraus. Die Bedingungen, unter denen diese Umwandlung eintritt, sind daher noch sehr wenig untersucht. Man weiss bloss, dass Quarz in sehr hoher Temperatur zu einer sehr zähen Masse wird, die sich in lange Fäden wie Glas ausspinnen lässt. Diese sind, wenn nicht die Umwandlung in der abgekühlten Masse schon vollendet war, vermuthlich durch einen Zusatz von Quarz, der sich während der Abkühlung bildete, verunreinigte Opalmasse.

Der Quarz hat die bekannte Form. Aber der Opal ist weit entfernt, das glasartige Gefüge zu haben, das man sonst an den sogenannten amorphen Körpern findet. Er hat ein poröses, seiner Enstehungsweise entsprechendes Gefüge. Denn diese bestand fast überall in einer, in gewöhnlicher oder etwas erhöhter Temperatur stattfindenden Zersetzung des Kieselerde-Hydrats. Die Kieselerde ist so fein vertheilt, dass sie durchs Filtrum geht. Sie zieht sich aber bei der Entweichung des Wassers allmählich zusammen und bildet eine anfangs zähe, wasserreiche Gallerte, die endlich zum Stein erhärtet. Der natürliche, von Quarztheilen und anderen Beimengungen freieste Opal enthält immer noch 10 p. C., d. h. etwa $^1/_4$ seines Volumens, nicht chemisch beigemischtes, sondern bloss die Zwischenräume füllendes Wasser, und ein von Ebelmen dargestellter sehr reiner Opal gegen 22 p. C., d. h. etwa $^1/_3$ seines Volumens Wasser. Die Räume, welche das Wasser im Opal oder Hydrophan ausfüllt, sind so klein, dass die Masse ihre Durchsichtigkeit nicht verliert. Einige Opalarten, z. B. der Tabashir, bleiben sogar durchsichtig, wenn das Wasser entfernt ist, und nur das für einen festen Körper sehr niedrige und nach den Varietäten veränderliche Brechungsverhältniss dieser Körper zeugt von der

Anwesenheit der sehr kleinen, aber dennoch einen so ansehnlichen Raum einnehmenden Höhlungen.

Bei einer solchen Entstehung ist natürlich die Bildung deutlicher Krystalle unmöglich. Aber in höheren Temperaturen gebildete Opalmassen können aus grösseren Individuen bestehen, und mikroskopische Beobachtungen an einigen Opal-Varietäten scheinen in der That für das Dasein von Opal-Krystallen von anderer als Quarzform zu sprechen.

Schwefel-Silber.

$AgS\alpha$, isoklinisch (zweigliedrig).

$AgS\beta$, tesseral.

$t\alpha$ 170—180°.

Bei Cu_2S ist die Grenze 99°; beides aus Hittorff's Beobachtungen abgeleitet.

Bei dem Schwefelsilber ist das Merkwürdige, dass es bei der Uebergangs-Temperatur scheinbar erweicht und die Form des Gefässes annimmt. Unstreitig findet hier nur ein Umsetzen von α in β statt, wobei der Zusammenhang der Theile beinahe aufgehoben wird. Da sie sich immer noch in einigen Flächen berühren, so fallen sie nicht ganz auseinander. Später backen sie vermuthlich durch Neubildung von α wieder etwas fester zusammen. Die Umsetzung ist, wie gewöhnlich, mit dem Binden von Wärme verknüpft.

Schwefel-Quecksilber (200 Hg, 32 S).

$HgS\alpha$ *Zinober* rhomboëdrisch, roth.

$HgS\beta$ *Mineralischer Moor*, schwarzes Pulver.

β gilt zwar als amorph, aber mit Unrecht, da es nur als ein Pulver vorkommt, in welchem die Individuen nicht mehr wahrgenommen werden können. Indessen habe ich es durch Sublimation zwischen zwei Glasplatten in feinen mikroskopischen Dendriten erlangt. In der Regel ist das sich an kalte Flächen legende Sublimat die Form $HgS\alpha$. Dagegen entsteht $HgS\beta$, wie die meisten Körper dieser Art, bald durch Präcipitation in gewöhnlicher Temperatur, bald durch starkes Erhitzen und schnelles Abkühlen des Zinobers, geht aber sehr leicht, schon durch blosses Schütteln, in diesen über.

$HgS\beta$ ist in Kali und Säuren löslicher und leichter zersetzbar. Vielleicht trägt seine feine Vertheilung etwas dazu bei.

Schwefel-Antimon (258,4 Sb, 96S).

$Sb_2S_3\alpha$ Spiessglanz: Spec. Gew. 4,75.
Krystallform, isoklinisch (zweigliedrig).
Bleigrau.

$Sb_2S_3\beta$ *Kermes,* Spec. Gew. 4,15.
Glasartig oder pulverförmig.
$t\alpha$ etwas höher als die Schmelztemperatur des α.

Die Form β ist also auch hier leichter und leistet chemischen Mitteln weniger Widerstand.

Quecksilber-Jodid (200 Hg, 254 J).

$HgJ_2\alpha$ tetragonal, roth.

$HgJ_2\beta$ monoklinisch, gelb.

Vielleicht noch ein drittes, ein $HgJ_2\gamma$ von der Krystallform des Quecksilber-Chlorids.

Die Umwandlung der Formen in einander lässt sich beobachten, wenn man es zwischen Glasplättchen erhitzt. Die Krystalle sublimiren, gehen durch verschiedene Temperaturen und Gestalten hindurch und verwandeln sich unter den bei allotropischen Stoffen gewöhnlichen Umständen, zuweilen in amorphe Massen.

Viele andere metallische Jodide und Chloride verhalten sich auf gleiche Weise, jedoch habe ich die Erscheinungen nirgends so schön gefunden, wie in dem Quecksilber-Jodide, wo die verschiedenen allotropischen Formen sich durch ihre Farbe und die Gestalt ihrer Krystalle leicht von einander unterscheiden lassen. Nur muss man sich hüten. die durch Umwandlung entstandenen Pseudomorphosen von α in β und umgekehrt mit den ächten Krystallen zu verwechseln.

Kohlensaurer Kalk (56 $\dot{C}a$, 44 $\ddot{C}$).

$\dot{C}a\ddot{C}\alpha$ *Arragonit.* Spec. Gew. 2,95.

$\dot{C}a\ddot{C}\beta$ *Kalkspath.* Spec. Gew. 2,71.
$t\alpha$ in beginnender Glühhitze, etwa 600°.

Beide schlagen sich in niedrigen Temperaturen aus Lösungen nieder. Aber der Arragonit, der hier normal ist, bildet sich

um so leichter, je höher die Temperatur ist, so lange sie nur unterhalb der Uebergangs-Temperatur bleibt. Daher nach G. Rose's Beobachtung Arragonit um so leichter entsteht, je wärmer die Flüssigkeit ist. Auch giebt es viele Pseudomorphosen von Kalkspath-Masse in Arragonit-Form, die sogar zuweilen durchsichtig sind; aber so wie die Temperatur eine gewisse Grenze überschreitet, verwandelt sich der Arragonit in eine Masse, die man für amorph halten würde, wenn man nicht in einigen Fällen die rhomboedrischen Krystalle erkennen könnte.

Salpetersaures Kali (94 K̇, 108 N̈).

K̇ N̈α Krystallform, die des Arragonits, gewöhnlicher *Salpeter.*
K̇ N̈β „ „ „ Kalkspathes.

tα vermuthlich höher als die Schmelz-Temperatur des Salpeters.

β ist beträchtlich löslicher in Wasser als α.

In niedriger Temperatur und aus Lösungen entstehen wie gewöhnlich beide Isomeren; β sogar weit häufiger als α. Es erreicht aber niemals eine Grösse, die das Mikroskop entbehrlich macht, weil es stets leicht in das für die niedrige Temperatur normale α übergeht. Ich halte daher die Angaben über rhomboëdrische Krystalle dieses Salzes, die mit dem Goniometer messbar waren, für irrig.

Salpetersaures Kali und kohlensaurer Kalk sind das einzige bis jetzt bekannte Beispiel einer *Isodimorphie*, d. h. einer Isomorphie in zwei Formen, bei zwei sonst sehr verschieden zusammengesetzten Körpern. Man könnte diese natürlich nicht zufällige Uebereinstimmung durch mehrere Hypothesen erklären, aber gerade desshalb, durch keine auf zuverlässige Weise. Beide Dimorphien sind einander im Verhältniss zur Temperatur parallel. Darf man dieses für allgemein gültig halten, und es sprechen mehrere Gründe dafür, so würde der kohlensaure Baryt in einer höheren Temperatur rhomboëdrisch und das salpetersaure Natron in einer niederen isoklinisch (zweigliedrig) krystallisiren, wenn nicht das eine vorher schmilzt, das andere, was in der That der Fall zu sein scheint, dann nur als Hydrat existirt.

Ich hätte dieses Verzeichniss noch sehr vermehren können. Namentlich bieten die Körper organischen Ursprungs Beispiele von Allotropie und zugleich auch von Amorphie in grosser Menge dar. Aber sie verändern sich nicht nur durch die Allotropie, sondern auch durch die Aufnahme oder Abgabe von Wasser und Sauerstoff, und es ist daher oft sehr schwer, zuweilen gar nicht möglich, sie in der Reinheit zu erlangen, welche zur Bildung deutlicher Krystalle nothwendig ist. So häufig daher auch die Umwandlung bei diesen Stoffen ist, so ist es doch hier noch schwerer, als bei den unorganischen, die verschiedenen Phasen der ohnediess schon verwickelten Erscheinung von einander zu sondern.

Man hat den amorphen Gliedern allotropischer Gruppen verschiedene Eigenschaften zugeschrieben, wodurch sie sich, abgesehen vom Gefüge, von den krystallinischen unterscheiden sollen: nämlich ein kleineres specifisches Gewicht, einen niedrigeren Schmelzpunkt und eine geringere Fähigkeit auflösenden, oder zersetzenden Kräften zu widerstehen. Aber in allen diesen Punkten macht der amorphe Phosphor $P\alpha$, der diesen Beinamen mit gleichem Rechte verdient, wie die übrigen Körper, eine Ausnahme. Er ist nämlich specifisch schwerer, lässt sich weniger leicht auflösen, wie der gewöhnliche Phosphor, und schmilzt noch nicht bei 260°.

Diese Eigenschaften gehören auch in der That nicht dem amorphen, sondern dem der Temperatur nach höheren Zustande an, in dem die meisten amorphen Substanzen sich befinden. Diese verhalten sich allerdings in allen hier behandelten Körpern mit alleiniger Ausnahme des noch nicht genügend untersuchten Schwefels Sδ, als Körper, die allen auf sie einwirkenden mechanischen, thermischen und chemischen Kräften einen geringeren Widerstand leisten. Es erstreckt sich dieses sogar auf den Siedepunkt, der in den höher stehenden Formen niedriger zu stehen scheint, und nach einigen Beobachtungen Silbermann's auch auf die Wärme-Capacität, diese ist nämlich

bei dem Diamant 0,172,
dem Graphit 0,202,
dem krystallinischen Schwefel . . . . Sα 0,178,
dem erhitzten und dann schnell abgekühlten Sγ 0,182.

Der letzte enthält Antheile von den durch die Abkühlung

gebildeten Sα und Sβ und würde also, wenn er rein aus Sγ bestände, eine noch höhere Wärme-Capacität haben. Indessen sind die Beobachtungen für alle diese Fragen noch nicht entscheidend genug.

So weit über das Verhältniss der Amorphie und Krystallisation. Meine Aufgabe war nicht, durch Beobachtungen zu beweisen, dass alle Pulver, alle Körper mit zusammengesetztem oder gallert- und glasartigem Gefüge aus kleinen krystallinischen Theilen bestehen. Dieser Beweis ist eben so wenig zu führen, wie der für die entgegengesetzte Behauptung. Ich wollte bloss nachweisen, dass alle Eigenschaften dieser Körper sich mit der Annahme einer krystallinischen Bildung vollkommen vereinigen lassen.

Die Individuen der Pulver und die Aggregate sind oft so klein, dass ihre Gestalt nicht erkannt werden kann. Aber wo sie dem Auge erreichbar werden, sind es Krystalle, die dem am Goniometer messbaren vollkommen gleichen, und der Meinung, dass die kleineren Theile die Gestalt von Cylindern, Kugeln oder gar Blasen haben, nicht die geringste Stütze geben. Die Kugeln sind Tropfen oder aus Tropfen erstarrt; die Cylinder sind, wo man sie erkennen kann, Prismen mit polygonalem Querschnitt, und Blasen oder andere Hohlkörper finden sich in diesem Gebiete gar nicht vor.

Der muschlige Bruch, der als Zeichen des homogenen Gefüges gilt, findet sich im Grossen sogar bei deutlichen Aggregaten, und wird, wo die Gemengtheile zu einem mikroskopischen Umfange herabsinken, fast so vollkommen, wie im Glase. Und Durchsichtigkeit besteht sogar noch bei porösen Körpern, wo die Zwischenräume zusammen $^1/_3$—$^1/_4$ des ganzen Raumes einnehmen und nach Belieben geleert und mit Wasser gefüllt werden können.

Wichtiger wäre es für unsere Frage, wenn die amorphen Körper sich von den krystallinischen dadurch unterschieden, dass sie statt wie diese, bei einer gewissen Temperatur plötzlich aus dem krystallinischen in den flüssigen Zustand überzugehen, diesen Uebergang in einem längeren Temperatur-Intervall, durch alle Grade der Weichheit und ohne die Entwickelung von latenter

Wärme bewirkten. Aber so ist es nicht. Der allmähliche Uebergang findet sich und zwar ganz wie bei jenen amorphen Körpern, auch im Wachs, in den Fetten und Legirungen, wo sich die krystallinischen Theile sogar durch das Mikroskop nachweisen lassen. Er ist überall, wo heterogene Theile räumlich mit einander gemischt sind und fehlt den amorphen, die durch schnelles Abkühlen einer geschmolzenen Masse entstanden sind, ohne fremde Theile in ihre Mischung aufgenommen zu haben. Die aus Schneeflocken gebildete Eiskugel, das aus feinem Pulver gebildete Silber- oder Bleistück schmilzt genau wie ein Eiskrystall, bei einer constanten Temperatur.

Aber sobald einem Körper eine fremde Substanz beigemengt wird, hört diese Uebereinstimmung auf; und sind die beigemengten Stoffe verwandt, dass sie sich auflösen, oder wie isomere in einander übergehen: so treten alle Erscheinungen jenes allmählichen Uebergangs des festen in den flüssigen Zustand ein; der Körper mag amorph sein oder nicht, und dass amorphe Körper ihn häufiger zeigen, als deutlich krystallisirte, ist nur die Folge des doppelten Einflusses, den die Beimengungen üben, die zu gleicher Zeit die Entwickelung deutlicher Krystalle verhindern, und den Schmelzpunkt zu einem Schmelzraume ausdehnen.

Das glasartige Gefüge ist in der Regel die Folge eines etwas tumultarischen Processes. Der geschmolzene und schnell erkaltete Körper hatte nicht die Zeit, die Gestalt anzunehmen, in welcher die Theile ihr Gleichgewicht gefunden hätten. Diese sind daher in einem gezwungenen Zustande, der sich bei durchsichtigen Körpern oft durch die Polarisation des Lichtes erkennen lässt, bei andern spröden Körpern durch die Oberflächen des Bruches, welche bei Fragmenten nicht mehr aufeinander passen. Man kann diese Abnormität durch die Verzögerung der Abkühlung etwas vermindern; aber sobald diese Verzögerung eine gewisse Grenze überschreitet, wird auch das Glasartige des Gefüges vermindert und zuletzt ganz zerstört.

Bei metallischen Stoffen ist dieser abnorme Zustand die gewöhnliche Folge der Bearbeitung. Wenn ein Stab, zum Beispiel, durch ein Gewicht belastet wird, so wird die Länge gedehnt, der Querschnitt gedrückt, die Cohäsion eines jeden Theiles

wird je nach der Richtung auf ungleichförmige Weise verändert, und das Ganze in eine Spannung versetzt, welche der Last das Gleichgewicht hält, und wenn dies abgehoben wird, sogleich wieder verschwindet.

Wird der Stab aber an dem belasteten Ende befestigt: so beginnt in seinem Innern eine neue Bewegung der Theile, deren Ziel ein Zustand ist, in welchem der Stab auch ohne eine äussere Kraft die Länge beibehalten würde, in die er früher nur gewaltsam gedehnt war.

Dieselbe innere Bewegung findet auch statt, wenn die Last nicht abgenommen wird. Der Stab verlängert sich auch unabhängig von der Last, da diese aber fortwirkt, so wird die Verlängerung und die damit verbundene Verengerung des Querschnittes entweder fortdauern, bis der Stab zerreisst, oder dieser erlangt durch die Spannung selbst einen Zustand, der ihn fähig macht, den Molecular-Kräften, die ihn bleibend auszudehnen streben, mit grösserem Erfolge zu widerstehen.

Ein Körper, der dieser molecularen Bewegung ganz unfähig wäre, würde absolut, *spröde* sein. Diesem Extrem kommen viele Körper nahe, indem sie entweder eine Last ohne eine wahrnehmbare, bleibende Veränderung ertragen, oder zerbrechen. Je rascher seine Theile sich dem Zustand nähern, in welchem die aufgedrungene Gestalt zur normalen wird, desto *geschmeidiger* ist er. So lange er jenes Ziel noch nicht erreicht hat, ist er in einem gespannten Zustande, aus dem sich die Theile allmählich zu entfernen suchen. In diesem Uebergange befinden sich die meisten Körper, die eine Zeitlang einer fremden Kraft ausgesetzt waren, und da sie alsdann gewissen äusseren Kräften mit grösserer Leichtigkeit zu widerstehen pflegen, als wenn sie geschmeidig oder spröde sind, so wird dieser Zustand oft absichtlich hervorgebracht.

So schnell sich ein Körper mit einer äusseren Kraft in Gleichgewicht setzt, so langsam schreitet in der Regel die Molecular-Bewegung fort, welche das Gleichgewicht im Innern herbeizuführen strebt. In jenem Falle ist die Thätigkeit sämmtlicher Theile im Einklange; alle Einzelkräfte vereinigen sich, um die Bewegung des Ganzen hervorzubringen. In dem zweiten Falle fehlt dieser Einklang zwischen den Einzelkräften; diese treten einander zum Theil entgegen, ihr Resultat ist daher schwach

und ist von kleinen Störungen abhängig, welche auf die erste, vornehmlich von der Elasticität abhängige Bewegung, keinen merklichen Einfluss üben würden.

Bei vielen Körpern ist daher der Fortschritt dieser Molecular-Bewegung sehr langsam; aber wenige Körper sind so spröde, dass er nicht nach Monaten oder Jahren wahrnehmbar würde. Römische oder mittelalterliche Messing- oder Bronce-Geräthe und Silbermünzen sind häufig ganz spröde und im Bruch krystallinisch geworden.

Die Bedingungen, von denen die Beschleunigung dieser Wirkung abhängt, stimmen mit denen, welche wir bei der Allotropie und Krystallbildung angeführt haben, ganz überein. Eine geringe, kein Procent betragende Beimengung, welche sich zwischen die Theile des Hauptbestandtheiles legt, übt einen eben so nachtheiligen Einfluss auf die moleculare Bewegung, als auf die Krystallisation aus. Die Körper werden dadurch zugleich spröde und unkrystallinisch.

Dagegen wirkt die Erhöhung der Temperatur immer vortheilhaft. Sie überwindet sogar die nachtheiligen Folgen der Beimengungen, indem diese sowohl, als die Hauptmasse sich in getrennten krystallinischen Körnern sammeln. Sie hebt das abnorme Gefüge der Körper, auf welche Weise es auch entstanden sein mag, auf, und verstärkt die Geschmeidigkeit um so mehr, je höher die Temperatur gestiegen ist. Aber zugleich verliert das Gefüge seine Homogenität, und der Körper wird zu einem Aggregate von Krystallen, deren Grösse und Deutlichkeit in raschem Verhältnisse mit der Höhe und Dauer der Erwärmung steigt. Die Annahme eines normalen und mit Geschmeidigkeit verbundenen Gefüges in höherer Temperatur ist, wo überhaupt eine Vergleichung möglich ist, stets mit der Verstärkung des krystallinischen Gefüges verbunden.

Diese Art von Molecular-Bewegung wird auch durch die Erschütterung der Körper befördert. Wie in dem Gebiete der Mechanik die Reibung durch Erschütterung verändert, und die Herstellung des normalen Zustandes erleichtert wird, so ist es auch in dem der Cohäsion. Viele Maschinentheile haben die Form von Stäben mit sehnigem Gefüge, weil sie einer in der Richtung der Länge wirkenden Kraft dann besser widerstehen. Aber längere Zeit hindurch wiederholte Erschütterungen verän-

dern den Stab in ein Aggregat krystallinischer Körner, die sich leichter von einander trennen, als die Theile eines Kornes, und wird er zerbrochen, so zeigt die Bruchfläche ein körniges Gefüge, in welchem die krystallinische Form um so deutlicher ist, je grösser die Dauer und die Stärke der Erschütterung war.

Es bringen also Erwärmung, Erschütterung, und was sonst die Beweglichkeit der Theile eines festen Körpers erhöht, ja sogar die Zeit allein, ohne deren Hülfe dieselbe Wirkung hervor, nämlich die Aufhebung der Abnormität und die Entwickelung des krystallinischen Gefüges. Der Zustand des Körpers, bei welchem die Theile am besten im Gleichgewicht sind, nach welcher sie in jeder Lage streben, in die sie durch den Einfluss anderer Kräfte gebracht sein mögen, besteht daher in der Bildung regelmässiger Krystalle. Jeder andere Zustand ist ein abnormer. Aber auch die abnormen Körper sind nicht etwa amorph. Sie bestehen ebenfalls aus Krystallen, in denen aber die Schärfe der Winkel und Flächen durch den gespannten Zustand der Theile etwas gelitten hat. Amorphe Körper, in dem Sinne, den man gewöhnlich damit verbindet, giebt es nicht unter den festen Körpern, denn die Festigkeit beruht auf der Krystallisation.

REGISTER

ÜBER DIE DREI BÄNDE DES JAHRGANGES

1851.

JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE.

BAND LII—LIV.

A.

Achmit, über die Gleichheit der Form etc. von Spodumen und Achmit, R. Hermann LIV, 185.
Aconitsaure Salze, über dieselben, S. Baup LII, 52.
Aequivalent, über das des Ozon's, Schönbein LIII, 248; über das Phosphor's, Schrötter LIII, 435; über das des Wismuth's LII. 448; über das des Wolfram's, v. Borch LIV, 254.
Aepfelsäure, über dieselbe, L. Pasteur LII, 418; LIV. 50.
Aether, über eine neue Klasse desselben, G. Chancel LIII, 111; über eigenthümliches Verhalten desselben, C. F. Schönbein LII, 135.
Aetherarten, der nichtflüchtigen organischen Säuren, P. Demondesir LIV, 56.
Aetherbildung, über dieselbe, A. Williamson LII, 336.
Aetherische Oele, eigenthümliches Verhalten derselben, Schönbein LII, 135.
Aethylacetamid, über dasselbe, Ad. Wurtz LII, 235.
Aethylamin, LII, 213.
Aethylharnstoff, über denselben, Ad. Wurtz LIII, 47.
Aethyloxamid, über dasselbe, Ad. Wurtz LII, 234.
Alaun, über Bildung von wasserfreiem Alaun in krystallisirtem Zustande, Fürst zu Salm-Horstmar LII, 319.
Albumin, über Veränderungen desselben, Melsens LIV, 62. u. 383; über die Verbindung der arsenigen Säure mit demselben, Herapath LIV, 407.
Alkaloide, über Quecksilberverbindungen derselben, Hinterberger LIII, 426.
Allotropischer Zustand, über einen neuen a. Z. des Phosphors, Schrötter LII, 162.
Aloïn, über das krystallisirbare, wirksame Princip der Barbados-Aloe, Stenhouse LII, 149.
Ameisensaures Strontian, über dasselbe, Pasteur LII, 426.
Amide, der nichtflüchtigen organischen Säuren, Demondesir LIV, 56.
Ammoniak, Einwirkung desselben auf Rautenöl, R. Wagner LII, 48; über den Einfluss desselben auf die Vegetation, Ville LII, 60; über Bestimmung desselben, Schloesing LII, 372; über Anwesenheit desselben in der Luft, Lassaigne LIII, 499.
Ammoniakbasen, über dieselben, Ad. Wurtz LII, 193.
Ammoniakverbindung des Platins, Ch. Gerhardt LIII, 345
Amorphie, über dieselbe, Frankenheim LIV, 430.

Amygdalin, über Vorkommen desselben, Wicke LIV, 134.
Amylamin, LII, 235.
Amylharnstoff, über denselben, A. Wurtz LIII, 48.
Amyloxamid, über dasselbe, A. Wurtz LII, 238.
Anderson, über den Gurolit, LII, 382; über die Produkte der trocknen Destillation thierischer Substanzen, LIV, 36.
Anthropinsäure, über dieselbe, Heintz LIII, 447.
Antimon, über die Gegenwart desselben in den dem Mineralreich entnommenen Brennmaterialien, A. Daubrée LIII, 315.
Apatit, künstliche Bildung desselben, A. Daubrée LIII, 123; über die Zusammensetzung desselben, G. Rose LIII, 148.
Apiin, über dasselbe, v. Planta u. Wallace LII, 390.
Arppe, über Gutta Percha LIII, 171; über einige weinsaure Salze von Alkaloiden LIII, 331.
Arsenige Säure, über die Verbindung derselben mit Albumin, Herapath LIV. 407; über die Modificationen derselben, Frankenheim LIV, 466.
Arsenigsaure Salze, über die Einwirkung der Basen auf dieselben, Alv. Reynoso LIV, 309.
Arsenik, über die Gegenwart desselben in den dem Mineralreiche entnommenen Brennmaterialien, A. Daubrée LIII, 315; über das Vorkommen desselben in den Pflanzen, Prof, W. Stein LIII, 37.
Arsenikvergiftung, Gegenmittel bei derselben, J. Lefort LIV, 305.
Asche, Schwankungen in der quantitativen Zusammensetzung der Asche, E. Wolff LII, 65.
Aschenanalysen des Spergelheu's LII, 77 u. 85;
des Buchweizen's LII, 80 u. 102;
E. Wolff des Gerstenstroh's LII, 82 u. 110;
des Roggenstroh's LII, 78 u. 93;
der Rosskastanie LII, 123.
Asparagin, über dasselbe, Pasteur LII, 414.
Asparaginsäure, über dieselbe, Pasteur LII, 417; LIV, 50; aus Aepfelsäure LIII, 506.
Assimilation, des Stickstoffs durch die Pflanzen, Ville LII, 60.
Atheriastit, Hermann LIV, 415.
Atmosphäre, über die Zusammensetzung derselben, Lewy LIV, 249 und LII, 278.
Atomvolume heteromerer Verbindungen, R. Hermann LII, 250; einiger Mineralien, D. Dana LIV, 115.

B.

Bahr, Analyse einiger schwedischer Mineralien LIII, 308; über gediegenes Eisen LIV, 194.
Baltimorit, über denselben, R. Hermann LIII, 1.
Barreswill, Ch., über die Löslichkeit des kohlensauren Kalks im Zuckerkalk LIII, 62.

Barythydrat, über die Darstellung desselben, V. A. Jacquelain LIV, 11.
Basen, über die flüchtigen B., Hoffmann LIII, 386; über organische, Th. Wertheim LIII, 180; über eine Reihe mit dem Ammoniak homologer Basen, Ad. Wurtz LII, 193.
Basicität der Säuren, Ch. Gerhardt LIII, 460.
Baumert, Dr. M., über das Vorkommen des Zuckers im thierischen Organismus LIV, 357; über die Knochen des Zeuglodon makrospondylus LIV, 363.
Baup, Sam., über die Säuren des Equisetum fluviatile und über einige aconitsaure Salze LII, 52.
Bebeerin, über die Constitution desselben, Dr. A. v. Planta LII, 287.
Benzin, Verbindung desselben mit Schwefelsäure und Salpetersäure, A. Laurent LII, 58.
Benzoesaurer Kalk, über die Destillationsprodukte desselben, G. Chancel LIII, 252.
Bertagnini, über Nitrobenzoylwasserstoff LIII, 510.
Berthier, P., über die unorganischen Bestandtheile des Weinstocks LIV, 366.
Besnou, über Reactionen des Jod-, Brom-, Chlor-Kalium etc. LIV, 125.
Binitrosulfonaphtalinsäure, über dieselbe, A. Laurent LII, 59.
Bimssteine, über dieselben, Dr. F. Schäffer LIV, 16.
Biot, Bemerkungen über Fremy's „Umwandlung der Traubensäure und der Weinsäure in der Wärme" LII, 366.
Blende, über weisse Blende von New-Jersey, T. Henry LII, 297.
Blondlot, über das saure Princip des Magensafts LIV, 139.
Blut, vergleichende Analysen des Blutes der Pfortader und der Lebervenen, Prof. Lehmann LIII, 205.
Bobierre, Ad., über Bildung einer Bank von fossilem Seetang LII, 190; über die Löslichkeit des phosphorsauren Kalks LIII, 508.
Bonet y Bonfill, Entzündlichkeit des Phosphorwasserstoffs LIV, 247.
Borch, J. B. v., über das Atomgewicht des Wolfram und dessen Haloidverbindungen LIV, 254.
Bouis, J., über Zusammensetzung des Ricinolamids und über Bildung des Caprylalkohols LIV, 46.
Boussingault, über die Menge des Kali's, die dem Boden durch den Weinstock entzogen wird LII, 37; über Gewinnung des Sauerstoffs aus der atmosphärischen Luft LII, 480; LIII, 313.
Bredberg, B. G., über die Bearbeitung der nickelhaltigen Magnetkiese auf Nickel LIII, 242; und LIV, 79.
Brenzmoringerbsäure, über dieselbe, R. Wagner LII, 450.
Brom, über Bestimmung desselben, Figuier LIV, 293.
Bromkalium, über Reaction desselben bei Gegenwart gewisser Salze, Besnou LIV, 125.
Bronzen, alte, Analyse derselben, Salvétat LII, 63.
Brückner, L., Analyse einiger Zwickauer Steinkohlen LIII, 421.

Buchner, jun., über einige Gährungs- und Verwesungserscheinungen LII, 473.
Buchweizen, Aschenanalyse des Strohes desselben, E. Wolff LII, 80, 102.
Buckton, über Einwirkung des Cyans auf Diplatosamin LIII, 174.
Bunsen, über den Einfluss des Druckes auf die chemische Natur der plutonischen Gesteine LII, 342.

C.

Camphinelampen, über Prüfung derselben in Vergleich mit Gas etc. LII, 314.
Cannizaro, über Cyanamidverbindungen LII, 282.
Caprinaldehydammoniak, über dasselbe, R. Wagner LII, 48.
Caprinylige Säure, über dieselbe, R. Wagner LII, 51.
Caprinsäure, über die Darstellung derselben, Th. H. Rowney LIV, 211.
Capronsäure, über dieselbe, LIV, 214.
Caprylalkohol, über Bildung desselben, J. Bouis LIV, 318.
Casaseca, über Reduction des Silbers LIII, 318.
Chancel, G., über eine neue Klasse von Aethern LIII, 111; über Destillationsprodukte des benzoesauren Kalks LIII, 252; über einige neue schwefelhaltige organische Verbindungen LIII, 176.
Chinin-Quecksilberchlorid, über dasselbe, Hinterberger LIII, 426.
Chloritoid, über denselben, R. Hermann LIII, 1.
Chlorcyan, über Einwirkung desselben auf Holzgeist, Echevarria LIII, 120.
Chlorkalium, Reactionen desselben bei Gegenwart gewisser Salze, Besnou LIV, 125.
Chlormagnesium-Ammoniak, über dasselbe, Clark LIV, 134.
Chromchlorit, über dasselbe, R. Hermann LIII, 1.
Chromite, über dieselbe, Ebelmen LIV, 151.
Chromoxyd, über die Krystallisirbarkeit desselben auf trocknem Wege, Svanberg LIV, 187.
Chromoxyd, salpetersaures, über dasselbe, Ordway LIII, 64.
Cedron, über die Saamen desselben LIII, 384.
Cementstahlbereitung, über die Theorie derselben, Prof. Stein LIII, 491.
Cinchonin-Quecksilberchlorid, über dasselbe, Dr. Hinterberger LIII, 427.
Citraconsäure, über eine neue Säure aus derselben LII, 448.
Citronenöl, s. Zitronöl.
Clark, W. S., über Chlormagnesium-Ammoniak LIV, 134.
Claudet, Fr., über eine Klasse amoniakalischer Verbindungen des Kobalts LIV, 270.
Cloëz u. Gratiolet, Versuche über Vegetation LII, 275; LIII, 181.
Cloëz, über Cyanamidverbindungen LII, 282.
Constitution der organischen Verbindungen, Gerhardt u. Chancel LIII, 258.

Corallenarten, über die Zusammensetzung derselben, A. Damour LII, 407.
Cordierite, Untersuchungen über dieselben, R. Hermann LIII, 1.
Crookes, Will., über Selencyanüre LIII, 161.
Cyan, Erzeugung desselben aus dem Stickstoff der Luft, Rieken LIV, 133; Einwirkung desselben auf Diplatosamin, Buckton LIII, 174.
Cyanäthylamid, über dasselbe, Cloëz und Cannizaro LII, 284.
Cyanamidverbindungen, über dieselben, Cloëz und Cannizaro LII, 282.
Cyanomethylamid, über dasselbe, Cloëz und Cannizaro LII, 284.
Cyanamylamid, über dasselbe, Cloëz und Cannizaro LII, 284.
Cyanuramin, über dasselbe, Cloëz und Cannizaro LII, 283.
Cymophan, über denselben, Ebelmen LIV, 149.

D.

Damalursäure, über dieselbe, Städeler LII, 44.
Damolsäure, über dieselbe, Städeler LII, 44.
Dana, J. D., über Isomorphismus und das Atomvolum einiger Mineralien LIV, 115.
Damour, A., über die Zusammensetzung der Milleporen und einiger Corallenarten LII, 407.
Daubrée, A., künstliche Bildung fluorhaltiger Mineralien LIII, 123; über die Gegenwart des Arseniks und Antimons in den dem Mineralreiche entnommenen Brennmaterialien LIII, 315.
Delesse, A., über die magnetische Kraft der Mineralien LIII, 139.
Demondesir, P., über Aetherarten und Amide, LIV, 56.
Deville, Saint-Claire, über die Verbindungen der kohlensauren Metalloxyde mit den kohlensauren Alkalien LIV, 219.
Dessaignes, V., über Nitrovaleriansäure LIV, 60.
Diplatinaminsalze, über dieselben, Gerhardt LIII, 357.
Diplatosamin, Einwirkung des Cyans auf dasselbe, Buckton LIII, 174.
Dolomit, über künstliche Bildung desselben, J. Durocher LIV, 1.
Donarium, über dasselbe LIII, 239.
Donovan, über Bereitung des Phosphors LIV, 103.
Döpping, über Einwirkung der schwefligen Säure auf Kupferoxydsalze LIII, 99.
Druck, über den Einfluss desselben auf die chemische Natur der plutonischen Gesteine, Bunsen LII, 342.
Dubrunfaut, über Saccharimatrie LIII, 508.
Dulcin, über dasselbe, A. Jacquelain LIII, 163.
Durocher, J., über künstliche Bildung des Dolomit's LIV, 1.

E.

Ebelmen, über die Zusammensetzung der Hohofengase und über die Theorie der Hohöfen LII, 293; über die Zusammensetzung der Steinkohlengase LII, 296; über die Zusammensetzung der bei der Porcel-

lanfabrikation in China angewendeten Substanzen LII, 487; über Erzeugung krystallisirter Verbindungen auf trocknem Wege LIV, 143.
Echevarria, über die Einwirkung des Chlorcyans auf Holzgeist LIII, 120.
Eckebergit, LIV, 423.
Edingtonit, LIV, 416.
Eisen, Einwirkung der Kohlensäure auf dasselbe, Golfier-Besseyre LIV, 28; über gediegenes E. in einem versteinerten Baume Bahr LIV, 194; quantitative Bestimmung desselben LIV, 128.
Eisenoxyd, über die Hydrate desselben, J. Lefort LIV, 305; salpetersaures, über dasselbe, Ordway LIII, 64.
Eiweissartige Körper, über dieselben, E. Melsens LIV, 383.
Eiweisskörper, über einen neuen, J. Scheerer LIV, 402.
Epidote, über die Zusammensetzung derselben, R. Hermann LII, 250.
Equisetum fluviatile, über die Säure desselben, S. Baup LII, 52.
Erdmandel, über Analyse derselben, R. Luna LIII, 320.
Erdmann, O. L., über Strukturveränderungen bleihaltigen Zinns LII, 428; über das Verhalten der Mellithsäure in höherer Temperatur LII, 432.
Ernährung der Haferpflanze, Fürst zu Salm-Horstmar LII, 1.
Essigsäure, über die Bildung derselben aus einigen Fucusarten, Stenhouse LII, 285.

F.

Farbstoffe, organische, über das Verhalten derselben zur schwefligen Säure, Schönbein LIII, 321.
Ferrite, über dieselbe, Ebelmen LIV, 154.
Fette Säuren, Trennung derselben von einander, Heintz LIII, 443.
Figuier, L., über Bestimmung des Broms LIV, 293.
Fischer, Prof. Dr., über die Anwendung der Metallreduction etc. LIV, 347.
Fordos, J. M., über Schwefelstickstoff LIII, 60; über den Schwefelstickstoff Gregory's und die im Schwefelkohlenstoff unlösliche Schwefelvarietät LIII, 102.
Frankenheim, Prof. Dr. M. L., Krystallisation und Amorphie LIV, 430.
Fremy, E., Umwandlung der Weinsäure und der Traubensäure in der Wärme LII, 156; Untersuchungen über das Gold LII, 159; Untersuchungen über das Kobalt LII, 511.
Fresenius, Prof. Dr., über die Kalksteine des Herzogthums Nassau etc. LIV, 85 u. 374.
Fritzsche, über salpetrige Säure LIII, 86; über das Vorkommen von Vanadin und über die Darstellung reiner Vanadinsäure LIII, 90.
Fucusarten, über die Bildung der Essigsäure aus denselben, Stenhouse LII, 285.
Fumarsäure, über dieselbe, Pasteur LII, 423.

G.

Gährungserscheinungen, über dieselben, Dr. Buchner jun. LII, 473.
Gahnit, über denselben, Ebelmen LIV, 146.
Gehlenit, Hermann LIV, 412.
Gelbholz, über die Farbstoffe desselben, R. Wagner LII, 449.
Gélis, A.. über den Schwefelstickstoff LIII, 60; über den Schwefelstickstoff Gregory's und die im Schwefelkohlenstoff unlösliche Schwefelvarietät LIII, 102.
Gerhardt, Ch., über die Basicität der Säuren LIII, 460; über die Ammoniakverbindung des Platin's LIII, 345.
Gerhardt und Chancel, über die Constitution organischer Verbindungen LIII, 257.
Gerstenstroh, Aschenanalyse desselben, Dr. E. Wolff LII, 82 n. 110.
Girardin, über die Oelkuchen LII, 321.
Glasur, des chinesischen Porcellans, Ebelmen und Salvétat LII, 506.
Glaukolith, über denselben, LIV, 419.
Glimmer, über denselben, R. Hermann LIII, 1.
Gold, Untersuchungen über dasselbe, E. Fremy LII, 159.
Goldoxydul, über dasselbe, E. Fremy LII, 159.
Golfier-Besseyre, über die chemische Einwirkung der Kohlensäure auf das Eisen LIV, 28; Analyse von Varechsalzen LIV, 263.
Gratiolet, über die Vegetation, LII, 275.
Grez, über den Matlockit LIV, 124.
Guajak, als Reagens auf erregten Sauerstoff, Schönbein LIII, 69; Verhalten desselben zu oxygenirtem Terpenthinöl, Schönbein LIV, 74.
Guajaktinktur, Mittel die Anwesenheit leicht oxydirbarer Metalle im Quecksilber zu erkennen LIV, 73.
Guinon, über die salpetrige Säure LII, 364.
Gurolit, über denselben, Anderson LII, 382.
Gutta Percha, über dieselbe, Arppe LIII, 171.

H.

Haferpflanze, über Ernährung derselben, Fürst zu Salm-Horstmar, LII, 1; über die dazu nöthigen anorganischen Stoffe LIV, 129.
Halloysit, über Analyse desselben, Salvétat LII, 264.
Harn, über die flüchtigen Säuren desselben, Städeler LII, 39.
Harnstoffe, über dieselben, A. Wurtz LIII, 44.
Heintz, über das Menschenfett und die Trennung der fetten Säuren von einander LIII, 443.
Henry, T. H., über weisse Blende LII, 297.
Herapath, Th. J., über die Verbindung der arsenigen Säure mit Albumin LIV, 407.
Hermann, R., über die Zusammensetzung der Epidote, über Heteromerie und Atomvolume heteromerer Verbindungen LII, 250; über Glimmer und Cordierite LIII, 1; über die Identität von Williamsit und

Serpentin LIII, 31; über die Zusammensetzung der Turmaline LIII, 280; über die Gleichheit der Form u. s. w. von Spodumen und Achmit LIV, 185; über das Vorkommen des Malakon LIII, 32; über die Skapolithe LIV, 410.

Heteromerie, R. Hermann LII, 250.

Hippursäure, über dieselbe und über ihre Oxydationsprodukte durch Bleisuperoxyd LIV, 179.

Hinterberger, über die Quecksilberverbindungen der Alkaloide LIII, 426.

Hofmann, über die flüchtigen Basen LIII, 385.

Hohöfen, über die Theorie derselben, Ebelmen LII, 293.

Hohofengase, über die Zusammensetzung derselben, Ebelmen LII, 293.

Holzgeist, über die in dem rohen Holzgeiste enthaltenen Körper LIV, 181; über die Einwirkung des Chlorcyan's auf denselben, Buchevaria LIII, 120.

Holzkohlen, über dieselben, Violette LIV, 343.

Humit, des Monte Somma, Arcangelo Scacchi LIII, 156.

Humboldilith, über denselben, R. Hermann LIV, 412.

I.

Jacquelain, A., über die Mennige LIII, 151; über eine neue Zuckerart LIII, 163; über die Einwirkung des Wasserdampfes etc. LIII, 291; Darstellung von Barythydrat LIV, 11.

Igelström, über Pajsbergit und Stratopeit LIV, 190.

Jodkalium, Reaction desselben bei Gegenwart von Salzen, Besnou LIV, 125.

Indigo, Prüfung desselben, Rob. Lindenlaub LIV, 113.

Inosit, über denselben, J. Scheerer LIV, 405.

Isomorphismus, einiger Mineralien, J. Dana LIV, 115.

K.

Kämmererit, über denselben, R. Hermann LIII, 1.

Kali, über die Menge desselben, die dem Boden durch den Weinstock entzogen wird, Boussingault LII, 37.

Kali, salpetersaures, Dimorphie desselben, LIV, 470.

Kaliaurosulfit, über dasselbe, Fremy LII, 161.

Kalk von Pedrazzo, Roth LII, 346.

Kalk, über die Verbindung des Zuckers mit demselben, E. Peligot LII, 405; Verbindung desselben mit Sesquioxyden, Pelouze LIV, 3.

Kalk, kohlensaurer, Löslichkeit desselben im Zuckerkalk, Barreswill LIII, 62; Dimorphie desselben, Frankenheim LIV, 469.

Kalksteine des Herzogthums Nassau, Prof. Dr. Fresenius LIV, 374. und LIV, 85.

Kaoline, über die Zusammensetzung derselben, Ebelmen u. Salvétat LII, 490.

Kieselerde, über die verschiedenen Modificationen derselben, Frankenheim LIV, 466.

Kobalt, über dasselbe, Fremy LII, 511; über Verbindung desselben mit Ammoniak, Fr. Claudet LIV, 270; über kohlensaures Kobalt-Kali, Deville LIV, 233.
Kobaltoxydul, arseniksaures, auf trocknem Wege krystallisirt, Svanberg LIV, 187.
Kohn, Molekularzustand des Schmiedeeisens LIV, 25.
Kohlensäure, über die Verbindung derselben mit Kupferoxyd, H. Struve LIV, 280 und H. Rose LIV, 278; über die Einwirkung derselben auf Eisen, Golfier-Besseyre LIV, 28.
Kohlensäureäther, über neue Bildungsweise desselben, A. Wurtz LIII, 118.
Kohlensaure Alkalien, über Verbindung derselben mit den kohlensauren Metalloxyden, Sainte-Claire Deville LIV, 219.
Kohlensaure Metalloxyde, über die Verbindung derselben mit den kohlensauren Alkalien, Deville LIV, 219.
Kohlenstoff, über die Allotropie desselben, Frankenheim LIV, 465.
Krocker, Dr. F., Untersuchung einer Melasse von Runkelrübenzucker in Bezug auf Futterwerth LII, 259.
Krystallinische Form, über die Beziehungen derselben zur chemischen Zusammensetzung und der circularen Polarisation, Pasteur LIV, 413.
Krystallinische Verbindungen, auf trocknem Wege erzeugt, Ebelmen LIV, 143.
Krystallisation und Amorphie, Frankenheim LIV, 430.
Kupfer, über die schwefligsauren Salze desselben, Rogojski LIII, 403; krystallisirtes, über dasselbe LIV, 138.
Kupferoxyd, Verbindungen der Kohlensäure mit demselben, H. Struve LIV, 280; über Verbindung der Kohlensäure und des Wassers mit demselben, H. Rose LIV, 278; über kohlensaure Doppelsalze desselben, Deville LIV, 243.
Kupfercyanür, krystallisirtes, über dasselbe LIV, 138.
Kupferlasur, über Verhalten derselben in der Hitze, H. Rose LIV, 280.

L.

Landolt, über das Stibmethyl LII, 385.
Lassaigne, J. L., über den pancreatischen Saft LII, 317; über die Anwesenheit des Ammoniaks in der Luft LIII, 499.
Laurent, Aug., über Verbindung der Schwefelsäure und Salpetersäure mit Naphtalin und Benzin LII, 58; über das Phenol LII, 279; Bemerkungen über Jacquelain's Dulcin LIII, 170.
Lefort, J., über die Hydrate des Eisenoxydes LIV, 305; über das Mangan LIV, 307.
Legirung, über Analyse der Legirungen von Kupfer mit Zink, Rivot und Bouquet LIV, 203.
Lehmann, Prof., vergleichende Analyse des Blutes der Pfortader und der Lebervenen LIII, 205.
Lenzinit, über denselben, Salvétat LII, 271.

Lewy, B., über die Zusammensetzung der Luft LII, 278; u. LIV, 249.
Lindenlaub, R., Prüfung des Indigo LIV, 113.
Luna, R., Analyse der Erdmandel LIII, 320.
Lutidin, über dasselbe, Anderson LIV, 41.
Lycopodiumarten, über die Aschenbestandtheile derselben, H. Rittbausen LIII, 413.

M.

Magensaft, über das saure Princip desselben, Blondlot LIV, 139.
Magnesia-Kali, kohlensaures, über dasselbe, Deville LIV, 229.
Magnesia-Spinell, über denselben, Ebelmen LIV, 145.
Magneso-Borate, über dieselben, Ebelmen LIV, 156.
Magnetkiese, nickelhaltige, über dieselben, Bredberg LIII, 242.
Magnetische Kraft der Mineralien und Gebirgsarten etc. Delesse LIII, 139.
Malachit, Verhalten desselben in der Hitze, H. Rose LIV, 279.
Malakon, über das Vorkommen desselben, R. Hermann LIII, 32.
Maleinsäure, über dieselbe, Pasteur LII, 423.
Mallet, J. W., über Telluräthyl LIV, 135.
Mangan, über dasselbe, J. Lefort LIV, 307.
Manganoxydul, aconitsaures, über dasselbe, S. Baup LII, 55.
Manganchromit, über dasselbe, Ebelmen LIV, 152.
Matlockit, über denselben, P. Grez LIV, 124.
Mazonit, über denselben, Hermann LIII, 1.
Melasse, Untersuchungen einer solchen von Runkelrübenzucker in Bezug auf Futterwerth, Krocker LII, 259.
Mellithsäure, über das Verhalten derselben in höherer Temperatur, Erdmann LII, 43.
Melsens, über Veränderungen des Albumins LIV, 62 und LIV, 383.
Mennige, über dieselbe, A. Jacquelain LIII, 151.
Menschenfett, über dasselbe, Heintz LIII, 44.
Metall, über ein neues, Wallmark LII, 443.
Metalle, edle, über den Einfluss derselben auf Sauerstoff, Schoenbein LIV, 65.
Metallreduction, Anwendung derselben auf nassem Wege zur qualitativen Analyse, Fischer LIV, 347.
Metallsäuren, über die Darstellung derselben, Reynoso LIII, 126.
Methylamin, Wurtz LII, 197.
Methylharnstoff, A. Wurtz LIII, 46.
Methyloxamid, über dasselbe, A. Wurtz LII, 211.
Methyloxaminsäure, über dieselbe, A. Wurtz LII, 212.
Michaelis, Medicinalrath, über die Säure der Runkelrüben LIV, 184
Milleporen, über die Zusammensetzung derselben, A. Damour LII. 407.
Mineralien, Analyse einiger schwedischer Mineralien, Bahr LIII, 308; Darstellung künstlicher, s. Ebelmen und Daubrée.
Mineralquelle von Niederlangenau, Analyse derselben, Poleck LII, 353.

Molybdänsäure, zur Bestimmung der Phosphorsäure, Sonnenschein LIII, 339.
Molybdänsaures Ammoniak, über die Benutzung desselben als Reagens. H. Struve LIV, 288.
Molybdänsaure Salze, Sonnenschein LIII, 339.
Mohn, schwarzer, über Aschenanalyse desselben, Wildenstein LIV, 100.
Morley, R. T., über das Propion LIII, 179.
Morphin-Quecksilberchlorid, über dasselbe, Hinterberger LIII, 429.
Moringerbsäure, über die Einwirkung der Wärme auf dieselbe, Wagner LII, 449.
Morus tinctoria, über die Farbstoffe desselben, R. Wagner LII, 449.

N.

Naphtalidin, über dasselbe, Piria LII, 57.
Naphtalin, über die Verbindung der Schwefelsäure und Salpetersäure mit demselben, A. Laurent LII. 58.
Naphtamein, über dasselbe, Piria LII, 57.
Naphtionsäure, über dieselbe, Piria LII, 56.
Narkotin, über dasselbe, Wertheim LIII, 431.
Natron, aconitsaures, s. Aconits.
Nickel, aus nickelhaltigem Magnetkiesen dargestellt, Bredberg LIII, 242.
Nickeloxyd, kohlensaures, über dasselbe. Deville LIV, 239.
Nickelsteinarbeiten, über dieselben, Bredberg LIV, 79.
Niobsäure, über die Krystallisation derselben, Ebelmen LIV, 174.
Nitrobenzoylwasserstoff, über denselben Bertagnini LIII, 510.
Nitronaphtalin, die Einwirkung des schwefligsauren Ammoniks auf dasselbe, Piria LII, 56,
Nitrophenamylidin, über dasselbe, Laurent LII, 281.
Nitrophtalimid, über dasselbe, A. Laurent LII, 60.
Nitrosulfonaphtalidamsäure, über dieselbe, Laurent LII, 59.
Nitrovaleriansäure, über dieselbe, Dessaignes LIV. 60.
Nuttalith, über denselben, LIV, 422.

O.

Oenanthylsäure, über dieselbe, LIV, 214.
Oelkuchen, über dieselben, Soubeiran und Girardin LII, 321.
Opianin, über dasselbe, Hinterberger LIII, 431.
Ordway, über salpetersaures Eisenoxyd etc. LIII, 64.
Osann, Prof. über das Ozon LIII, 51.
Oxydation, über dieselbe, Schoenbein LIII, 65.
Ozon, über dasselbe, Osann LIII, 51.
Ozon, über die Aequivalentzahl desselben, Schoenbein LIII, 248.

P.

Pajsbergit, über denselben, Igelström LIV, 190.
Pankreatischer Saft, über denselben, Lassaigne LII, 317.
Paralbumin, ein neuer Eiweisskörper, J. Scheerer LIV, 402.
Pasteur, M. L., über die Beziehungen der krystallinischen Form, der chemischen Zusammensetzung u. s. w. LII, 413; über Asparaginsäure und Aepfelsäure LIV, 50.
Peligot, E., über die Verbindungen des Zuckers mit Kalk LII, 405; über die Zusammensetzung des Rohzuckers LIII, 106; über Seidenwürmer LIV, 377.
Pelouze, J., über die Verbindung des Kalks mit den Sesquioxyden LIV, 3.
Peridot des Monte Somma Arcangelo Scacchi LIII, 156; über künstliche Darstellung desselben, Ebelmen LIV, 162.
Perlglimmer, über denselben, Hermann LIII, 1.
Pflanzenfarben, über Zerstörung derselben durch Phosphor, Schoenbein LIV, 75.
Phenamylol, über dasselbe, A. Laurent LII, 281.
Phenol, über dasselbe, A. Laurent LII, 279.
Phensäure, über dieselbe, R. Wagner LII, 452.
Phosphor, über die Aequivalentbestimmung desselben, Schrötter LIII. 435; über den Einfluss desselben auf Sauerstoff, Schönbein LIII, 501; über Bereitung desselben, Donovan LIV, 103; über quantitative Bestimmung desselben im Eisen und den Eisenerzen, Ullgren LIII, 33; über einen neuen allotropischen Zustand desselben, Schrötter LII, 162; über die allotropischen Modificationen desselben, Frankenheim LIV, 464.
Phosphorsäure, über molybdänsaures Ammoniak als Reagens auf dieselbe, H. Struve LIV, 288; über die Trennung derselben von den Metalloxyden, Alv. Reynoso LIV, 261.
Phosphorsaurer Kalk, über die Löslichkeit desselben im Zuckerkalk, Bobierre LIII, 508.
Phosphorwasserstoff, über die Entzündlichkeit desselben, Bonet y Bonfill LIV, 247.
Piperin-Quecksilberchlorid, über dasselbe, Hinterberger LIII, 428.
Piria, R., über die Einwirkung des schwefligsauren Ammoniaks auf Nitronaphtalin LII, 56.
Planta, Dr. A. von, über die Constitution des Bebeerins LII, 287; über das Apiin LII, 390.
Platin, über die Ammoniakverbindungen desselben, Ch. Gerhardt LIII, 345.
Platinaminsalze, über dieselben, Gerhardt LIII, 350.
Poleck, Dr. Th., chemische Untersuchung der Mineralquelle Nieder-Langenau LII, 353.
Polarisation, circulare, über die Beziehungen derselben zur krystallinischen Form etc. Pasteur LII, 413.

Polymerer Isomorphismus, über Kühn's Beurtheilung desselben, Scheerer LIII, 129; in der organischen Chemie, R. Wagner LIII, 449.
Porcellanfabrikation, über die Zusammensetzung der bei derselben in China angewendeten Substanzen, Ebelmen und Salvétat LII, 487.
Praecipitat, weisser, über denselben, R. Wagner LIII, 378.
Preisaufgabe LIII, 510.
Propylamin, über ein neues Vorkommen desselben, Wertheim LIII, 435.
Propion, über dasselbe, Morley LIII, 179.
Pseudomorphosen des Serpentins, G. Rose LII, 409.
Pyridin, über dasselbe, Anderson LIV, 40.
Pyroglycerin, über dasselbe, Sobrero LII, 318.
Pyromellithsäure, über dieselbe, O. L. Erdmann LII, 433.
Pyroweinsäure, über dieselbe, Pasteur LII, 423.
Pyrrholbasen, über dieselben, Anderson LIV, 44.

Q.

Quecksilber, über eine neue Verbindung desselben, Sobrero und Selmi LIII, 382.
Quecksilberjodid, Modificationen desselben, Frankenheim LIV, 469.
Quecksilberverbindungen der Alkaloide, Hinterberger LIII, 426.

R.

Rautenoel. Einwirkung des Ammoniaks auf dasselbe, R. Wagner LII, 48.
Reynoso, Alvaro, über die Darstellung der Metallsäuren LIII, 126; über die Trennung der Phosphorsäure von den Metalloxyden LIV, 261; über die Einwirkung der Basen auf Salze.
Ricinolamid, über dasselbe, Bouis LIV, 46.
Ritthausen, H., über die Aschenbestandtheile einiger Lycopodiumarten LIII, 413.
Rieken, H., Erzeugung des Cyans LIV, 133.
Rivot und Bouquet, Analyse der Legirungen von Kupfer mit Zink LIV, 203.
Rhodochrom, R. Hermann LIII, 1.
Rogojski, über die schwefligsauren Salze des Kupfers LIII, 403.
Rohsalpeter, chemische Untersuchung desselben, G. Werther LII, 298.
Rohzucker, über die Zusammensetzung desselben, Eug. Péligot LIII, 106.
Rose, G., über den Serpentin LII, 409; über ein neues Zwillingsgesetz beim Quarz LIII, 146; über die chemische Zusammensetzung der Apatite LIII, 148.
Rose, H., über den Einfluss des Wassers bei chemischen Zersetzungen LIII, 114; über das Verhalten des Wassers zu Basen LIII, 336: über das Verhalten des Wassers gegen Säuren LIII, 488; über Einfluss des Wassers bei chemischen Zersetzungen LIV, 23; Verbindungen der Kohlensäure und des Wassers mit Kupferoxyd LIV, 278.

Rosskastanie, Aschenanalyse derselben, Wolff LII, 122.
Roth, J., über den Kalk von Predazzo LII, 346.
Rowney, über Darstellung der Caprinsäure LIV, 211.
Rufimorinsäure, R. Wagner LII, 462.
Runkelrüben, über die Säure derselben, Michaelis LIV, 184.
Rutinsäure, über dieselbe, Wagner LII, 48.

S.

Saccharimetrie, über dieselbe, Dubrunfaut LIII, 508.
Saint-Evre, über die Einwirkung des salpeterigsauren Kali's auf salpetrigsaures Kobalt, LIV. 84.
Salm-Horstmar, Fürst zu, Versuche über Ernährung der Haferpflanze LII, 1; über Bildung von wasserfreiem Alaun im krystallisirten Zustande LII, 319; über die zur Ernährung der Haferpflanze nöthigen anorganischen Stoffe LIV, 129.
Salvétat, über Analyse antiker Bronzen, LII, 63; über Analysen wasserhaltiger Thonerdesilikate LII, 264; über Porzellanfabrikation LII, 487.
Salpetersäure, über die Verbindung derselben mit Benzin und Naphtalin A. Laurent LII, 58.
Salpetrige Säure, Auflösung derselben in Schwefelsäure, Guinon LII, 364; über dieselbe, Fritzsche LIII, 86.
Salpetrigsaures Kali, über die Einwirkung desselben auf salpetrigsaures Kobalt, E. Saint-Évre LIV, 84.
Salze, über Einwirkung der Basen auf dieselben, Alv. Reynoso LIV, 309.
Sarkolith, R. Hermann LIV, 413.
Saussurit, über denselben, LIV, 417.
Sauerstoff, Gewinnung desselben aus atmosphärischer Luft, Boussingault LII, 480 und LIII, 313.
Säuren, flüchtige, des Harns, Städeler LII, 39.
Scacchi, Arcangelo, über den Humit und Peridot, LIII, 156.
Schaeffer, Fr. R., über Bimssteine, LIV, 16.
Scheerer, J., über Paralbumin, LIV, 402; über den Inosit, LIV. 405.
Scheerer, Th., über Kühn's Beurtheilung des polymeren Isomorphismus LIII, 129.
Schloesing, Th., über Bestimmung des Ammoniaks LII, 372.
Schmiedeisen, über dasselbe LIV, 25.
Schoenbein, C. F., über eigenthümliches Verhalten des Aethers und der ätherischen Oele LII, 135; über die Beladung des Terpenthinöls mit Sauerstoff LII, 183 und LIII, 65; über die Ursache der Veränderung des Geruches und Geschmackes des Terpenthinöles LII, 187; über das Verhalten der organischen Farbstoffe zu schwefliger Säure LIII, 321; über das Aequivalent des Ozons LIII, 248; über Einfluss des Phosphors auf den Sauerstoff LIII, 501; über den Einfluss der edlen Metalle auf den Sauerstoff LIV, 65.
Schwefel, Modificationen desselben, Frankenheim LIV, 463.

Schwefel - Antimon, Modificationen desselben LIV, 469.
Schwefelhaltige, organische Verbindungen, G. Chancel, LIII, 176.
Schwefel-Quecksilber, Modificationen desselben, Frankenheim LIV, 468.
Schwefelstickstoff, Fordos und Gélis LIII, 60; über denselben von Gregory, Fordos und Gélis LIII, 102.
Schwefelvarietät, über die im Schwefelkohlenstoff unlösliche, Fordos und Gélis LIII, 102.
Schwefelsäure, über Verbindung derselben mit Benzin und Naphtalin, Laurent LII, 58.
Schwefelsilber, Modificationen desselben, Frankenheim LIV, 468.
Schweflige Säure, über die Einwirkung derselben auf einige Kupferoxydsalze, Döpping LIII, 99; über Einwirkung derselben auf organische Farbstoffe, Schoenbein LIII, 321; LIV, 76; Umwandlung derselben in Schwefelsäure, Schoenbein LIV, 75.
Schwefligsaures Ammoniak, auf Nitronaphtalin, R. Piria LII, 56.
Schwefligsaures Caprinaldehydammoniak, zweifaches, über dasselbe Wagner LII, 49.
Schwefligsaure Salze des Kupfers, Rogojsky LIII, 403.
Schrötter, A., über einen neuen allotropischen Zustand des Phosphors LII, 162; über Aequivalentbestimmung des Phosphors.
Schweizer, Prof. E., über die flüchtigen Säuren des fetten Oeles des Spindelbaums LIII, 437.
Seetang, fossiler, über Bildung einer Bank aus demselben, Bobierre LII, 190.
Seidenwürmer, chemische und physiologische Untersuchungen über dieselben, E. Peligot LIV, 377.
Selen, Modificationen desselben, Frankenheim LIV, 464.
Selencyanüre, über dieselben, W. Crookes LIII, 161.
Serpentin, über denselben, G. Rose LII, 409.
Silber, Reduction desselben durch Zucker, Casaseca LIII, 318.
Silikate, über die Darstellung derselben, Ebelmen LIV, 162.
Skapolithe, über dieselben, R. Hermann LIV, 410.
Smectit, Analyse desselben, Salvétat LII, 269.
Sobrero, über Pyroglycerin LII, 318.
Sobrero und Selmi, über eine neue Verbindung des Quecksilbers LIII, 382.
Sonnenschein, über einige molybdänsaure Salze und über die Bestimmung der Phosphorsäure durch Molybdänsäure LIII, 339.
Soubeiran, über die Oelkuchen, LII, 321.
Spergelheu, Aschenanalyse desselben, Wolff LII, 77 und 83.
Spindelbaum, über die flüchtigen Säuren des fetten Oeles desselben, Schweizer LIII, 437.
Spodumen und *Achmit*, über die Gleichheit ihrer Form, Hermann LIV, 185.
Städeler, Prof., über die flüchtigen Säuren des Harns LIV, 32 und LII, 39.

Stein, W., Prof., über das Vorkommen des Arsens in den Pflanzen LIII, 37; über Theorie der Cementstahlbereitung.
Steinkohlen, Analyse einiger Zwickauer Steinkohlen, Brückner LIII, 421; über die Zusammensetzung der bei der Verkokung derselben in Oefen gebildeten Gase, Ebelmen LII, 296.
Stenhouse, J., über das Aloin LII, 149; über die Bildung von Essigsäure aus Fucus LII, 285.
Stibmethyl, über dasselbe, Landolt und Löwig LII, 385.
Stickstoff, über Bereitungsweise desselben neben Chlor LIV, 99
Stratopeit, über denselben, Igelström LIV, 190.
Stroganowit, über denselben, LIV, 421.
Struve, H., über Verbindung der Kohlensäure mit Kupferoxyd, LIV, 280; über das molybdänsaure Ammoniak als Reagens LIV, 288.
Styracin, LIV, 217.
Sulfanilsaures Ammoniak, A. Laurent LII, 60.
Sulfonaphtalidamsäure, über dieselbe, A. Laurent LII, 59.
Sulfonitrobenzinsäure, A. Laurent LII, 59.
Sulfonitronaphtalinsäure, Laurent LII, 59.
Svanberg, L., über Chromoxyd und arseniksaures Kobaltoxydul LIV, 187.

T.

Tabak, über die Bestimmung des Ammoniaks in demselben, Schloesing LII, 372.
Tantalsäure, über die Krystallisation derselben, Ebelmen LIV, 174.
Taurylsäure, über dieselbe, Städeler LII, 42.
Taurylschwefelsäure, über dieselbe, Städeler LII, 43.
Terpenthinoel, über eigenthümliches Verhalten desselben, Schoenbein LII, 137; über Beladung desselben mit Sauerstoff, Schoenbein LII, 183, 187; LIII, 65.
Telluräthyl, über dasselbe, Mallet LIV, 135.
Thierische Substanzen, Destillationsprodukte derselben, Anderson LIV, 36.
Thiocaprinaldin, über dasselbe, Wagner LII, 50.
Thionaphtamsäure, über dieselbe, Piria LII, 57.
Thonerde, über die Krystallisation derselben, Ebelmen LIV, 167; salpetersaure, über dieselbe, Ordway LIII, 64.
Thonerdesilikate, Analysen derselbeu, Salvétat LII, 264.
Titansäure, über die Krystallisation derselben, Ebelmen LIV, 173.
Topas, künstliche Bildung desselben, Daubrée LIII, 123.
Traubensäure, Umwandlung der Traubensäure in der Wärme, Fremy LII, 156; Bemerkungen hierüber, Biot LII, 366.
Traubenzucker, über die Verbindung desselben mit Kochsalz LII. 424.
Turmalin, über die Zusammensetzung desselben, Hermann LIII, 280.

U.

Ullgren, über quantitative Bestimmung des Phosphors im Eisen LIII, 33.
Urethan, über Constitution desselben, Wagner LIII, 121.
Urethylan, über die Constitution desselben, Wagner LIII, 121.
Uroxansäure, über dieselbe, Städeler LIV, 32.

V.

Vanadin, über das Vorkommen desselben, Fritzsche LIII, 90.
Vanadinhaltiger Eisenstein, über Verkauf desselben LII, 320.
Vanadinsäure, über die Darstellung derselben, Fritzsche LIII, 90.
Varechsalze, Analyse derselben, Golfier-Besseyre LIV, 263.
Vegetationsversuche, Cloëz und Gratiolet LII, 275 und LIII, 181.
Verwesungserscheinungen, über dieselben, Buchner jun. LII, 473.
Ville, Assimilition des Stickstoffs durch die Pflanzen LII, 60.
Violette, über die Holzkohlen LIV, 343.

W.

Wagner, Dr. R., über Einwirkung des Ammoniaks auf Rautenöl, LII, 48; über die Constitution des Urethylans und Urethans LIII, 121; über den weissen Präcipitat LIII, 378; über den polymeren Isomorphismus in der organischen Chemie LIII, 449; über die Farbstoffe des Gelbholzes LII, 449.
Wallace, W., über das Apiin LII, 390.
Wallmark, über ein neues Metall LII, 443.
Wasser, Einfluss desselben bei chemischen Zersetzungen, H. Rose LIII, 114 und LIV, 23; über das Verhalten desselben gegen Basen, H. Rose LIII, 336; über das Verhalten desselben gegen Säuren, H. Rose LIII, 488.
Wasserdampf, über die Einwirkung desselben auf gewisse Salze, Jacquelain LIII, 291.
Wein, Asche desselben, Boussingault LII, 38.
Weinrebe, Asche derselben, Boussingault LII, 38.
Weinsäure, Umwandlung derselben in der Wärme, Fremy LII, 156 und Biot LII, 366.
Weinsaure Salze der Alkaloide, Arppe LIII, 331.
Weinstock, über die Menge des Kali's, die derselbe dem Boden entzieht, s. Boussingault LII, 37; über die unorganischen Bestandtheile desselben, Berthier LIV, 366.
Weintrester, Asche derselben, Boussingault LII, 38.
Wernerit, s. Skapolith.
Wertheim, Th., über die organischen Basen LIII, 180; über das Narkotin LIII, 431; über das Propylamin LIII, 435.
Werther, G., über den Rohsalpeter LII, 298.
Wicke, über Vorkommen des Amygdalins LIV, 134.

Wildenstein, Rob., Aschenanalyse des Mohns LIV, 100.
Williamsit, über die Identität desselben mit dem Serpentin, R. Hermann LIII, 31.
Williamson, über die Aetherbildung LII, 336.
Winterroggen, Aschenanalyse des Strohes desselben, Wolff LII, 80, 93.
Wismuth, über das Aequivalent desselben LII, 448.
Wolff, Dr. E., Schwankungen in der quantitativen Zusammensetzung der Aschen der nämlichen Pflanzentheile LII, 65; Aschenanalyse der Rosskastanie LII, 123.
Wolfram, über dessen Atomgewicht und Haloidverbindungen, Borch LIV, 254.
Wolframsaures-Wolframoxyd-Natron, Wright LIV. 136.
Wright, H., über das wolframsaure Wolframoxydnatron LIV, 136.
Wurtz, Ad., über eine Reihe mit dem Ammoniak homologer Basen LII. 193; über die zusammengesetzten Harnstoffe LIII, 44: über neue Bildungsweise des Kohlensäureäthers LIII, 118.

Z.

Zeuglodon makrospondylus, über die Knochen desselben, Baumert LIV, 363.
Zink, über kohlensaure Doppelsalze desselben, Deville LIV, 240.
Zinkchromit, über dasselbe, Ebelmen LIV, 153.
Zinkferrit, über dasselbe, Ebelmen LIV, 155.
Zinn, bleihaltiges, über Structurveränderung desselben, Erdmann LII, 428.
Zitronenöl, eigenthümliches Verhalten desselben, C. Schoenbein LII, 141.
Zucker, über die Verbindung desselben mit dem Kalk, Peligot LII, 405. über das Vorkommen desselben im thierischen Organismus, Baumert LIV, 357.
Zuckerart, neue, Jacquelain LIII, 163.
Zwillingsgesetz, neues, über ein solches beim Quarz, G. Rose LIII, 146.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.